АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

5971–8916

*

№ 3 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

ХИМ

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
РЕФЕРАТИВНОГО ЖУРНАЛА

Н. В. Агеев, В. В. Алпатов, В. Н. Динрихс, А. П. Лебедев, Б. Ю. Ломоносов, С. М. Никольский, К. Ф. Огородников, Д. Ю. Панов (председатель редколлегии), В. В. Поповицкий, Л. И. Седов, В. В. Серпинский, Э. В. Шпольский

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ. МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ 1
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 3
Общие вопросы. 3
Атомное ядро 4
Атом 11
Молекула. Химическая связь. 15
Кристаллы 33
Жидкости и аморфные тела. Газы 50
Общие вопросы химии изотопов. 58
Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы. 60
Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ. . . 68
Фотохимия. Радиационная химия. Теория фотографического процесса. 79
Растворы. Теория кислот и оснований. 81
Электрохимия 82
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен. 90
Химия коллоидов. Дисперсные системы 97
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. 102
КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ. 109
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. 113
Теоретические и общие вопросы органической химии. . 113
Синтетическая органическая химия. 124
Природные вещества и их синтетические аналоги. . . 189
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ . . 225
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. 234
Общие вопросы. 234
Анализ неорганических веществ 239
Анализ органических веществ. 253
ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ 260
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ. 270
Общие вопросы. 270
Серная кислота, сера и ее соединения 270
Азотная промышленность. 272
Содовая промышленность. 272
Минеральные соли. Окислы. Кислоты. Основания . 273
Удобрения. 277
Пестициды 279
Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока. 281
Силикаты. Стекло. Керамика. Вяжущие материалы. . 288
Получение и разделение газов. 300
Подготовка воды. Сточные воды. 307
Переработка твердых горючих ископаемых. 311
Переработка природных газов и нефти. Моторное топливо. Смазки. 316
Промышленный органический синтез. 321
Промышленный синтез красителей. 335
Крашение и химическая обработка текстильных материалов. 338
Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы. . . 345
Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики. . . 345
Фотографические материалы 352
Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика. 357
Каучук натуральный и синтетический. Резина. . . . 360
Синтетические полимеры. Пластмассы. 367
Лаки. Краски. Эмали. Олифы. Сиккативы. 370
Лесохимические продукты. Целлюлоза и ее производные. Бумага. 380
Искусственное и синтетическое волокно. 395
Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты 402
Углеводы и их переработка. 407
Бродильная промышленность. 416
Пищевая промышленность. 416
Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки. 429
Прочие производства 435
КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ 439
ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ 439
Процессы и аппараты химической технологии. . . . 439
Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование. 448
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА. 458
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ. . . . . I–XIVI
УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ. . . XIV–XVI

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский*. УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *И. А. Зайцев*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ И ГРУПП: *Х. С. Багдасарьян, Д. А. Бочвар, Л. М. Броуде, А. И. Бусев, М. Е. Дяткина, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, Б. А. Сасс-Тисовский, В. А. Соколов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 5971—8916 **№ 3** **10 февраля 1956 г.**

Chem. R 1956 no. 5971 — 8916

Referativnyĭ zhurnal: Khimiia.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ
МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

5971. Вступительная речь на сессии Академии наук СССР, посвященной мирному использованию атомной энергии. Несмеянов А. Н. В кн.: Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955. Пленарное заседание. М., Изд-во АН СССР, 1955, 3—14 (русс., англ.)

См. также РЖХим, 1955, 51140.

5972. Основоположник химической науки — Михаил Васильевич Ломоносов. Вальков Ф. В. (化學科學的奠基人 — 米哈依爾. 華西里約維奇. 羅蒙諾索夫 Ф. В. 瓦里可夫), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 3, 129—133 (кит.)

Лекция, прочитанная на заседании отделения Химического о-ва в Пекине 30 января 1955 г. Д. Т.

5973. Открытие периодического закона Д. И. Менделеева — один из крупнейших этапов в истории химической науки. Голуб А. М., Наук. зап. Київськ. ун-ту, 1955, **14**, № 4, 5—32

К 85-летию периодич. закона. Рассматриваются предистория, сущность, развитие, философская сторона и значение. Библ. 85 назв. Д. Т.

5974. Развитие химической науки на Украине в трудах ученых Одесского университета. Плисов А. К., Тр. Одесск. ун-та, 1954, 111—112

Краткий обзор трудов химиков Одесского ун-та за 90 лет. Ю. В.

5975. Развитие коллоидной химии в США. Холмс (The growth of colloid chemistry in the United States. Holmes Harry N.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 11, 600—602 (англ.)

Краткий обзор (начиная с 1910 г.) успехов в изучении явлений диализа и адсорбции, в приготовлении гелей, катализаторов и эмульсий. Ю. В.

5976. Д. И. Менделеев о лесном хозяйстве Урала. Корунов М. М., Сб. тр. по лес. х-ву Уральского лесотехн. ин-та, 1954. № 2, 84—91

Рассматривается деятельность Д. И. Менделеева по обследованию лесного хозяйства Урала, нашедшая отражение в его труде «Уральская железная промышленность в 1899 г.». Д. Т.

5977. Курсы кристаллографии Е. С. Федорова. Шафрановский И. И., Кристаллография, 1955, № 3, 125—137

Дается подробный разбор трудов Е. С. Федорова: 1) Краткое руководство по кристаллографии, 1891 г.; 2) Курс кристаллографии, 1897; 3) Курс кристаллографии, 1901 г. и 4) Сокращенный курс кристаллографии, 1910 г. Ю. В.

5978. Петрографическое наследство Е. С. Федорова. Соловьев С. П., Кристаллография, 1955, № 3, 147—156

Краткий очерк трудов Е. С. Федорова по петрографии. Библ. 20 назв. Ю. В.

5979. Забытые опыты В. Н. Каразина по «алмазотворению». Иофе-Смирнова Б. Я., Шафрановский И. И., Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва, 1954, № 8, 360—362

На основании трудов В. Н. Каразина (1773—1842) отмечается получение им в 1823 г. из продуктов сухой перегонки угля кристаллич. в-ва, близкого по свойствам к алмазу. Ю. В.

5980. Сергей Николаевич Реформатский и «реакция Реформатского». Починок В. Я., Наук. зап. Київськ. ун-ту, 1955, **14**, № 4, 33—60

Приведены биографич. сведения об известном химике — органике С. Н. Реформатском (1860—1934); кратко рассмотрены его важнейшие научные труды и более подробно «реакция Реформатского» — метод синтеза β-оксикислот действием цинка на смесь альдегидов (или кетонов) с эфирами α-галоидокислот. Библ. 73 назв. Д. Т.

5981. Жюль Пелуз — непризнанный французский химик. Его вклад в развитие химии жиров. Андре [Un savant chimiste français méconnu: Jules Pelouze (1807—1867). Sa contribution aux progrès de la chimie des corps gras. André Émile], Oléagineux, 1955, **10**, № 2, 89—94 (франц.)

Приводится перечень трудов Ж. Пелуза (1807—1867) в области химии; отмечается значение его работ по синтезу глицеринфосфорной к-ты и глицерофосфатов, а также по установлению хим. природы глицерина. Ю. В.

5982. Уильям Перкин — основатель анилинокрасочной промышленности. Липсетт (Sir William H. Perkin founder of the aniline dye industry. Lipsett W. G.), Sci. Digest, 1955, **37**, № 4, 88—91 (англ.)

Краткая научная биография. Ю. В.

5983. Павел Николаевич Павлов.—, Сб. Хим. фак. Одесск. ун-та, 1954, **4**, 113—117

Некролог проф. П. Н. Павлова (1872—1953), зав. кафедрой физ. химии Одесского ун-та. Приведен список трудов, 82 назв. Ю. В.

XUM

5984. **К семидесятилетию со дня рождения и пятидесятилетию научной деятельности Героя Социалистического Труда академика А. В. Палладина. Гулий М. Ф.** (До сімдесятиріччя з дня народження і п'ятдесятиріччя наукової діяльності Героя Соціалістичної Праці академіка О. В. Палладіна. Гулий М. Ф.), Вісник АН УРСР, 1955, № 9, 56—60 (укр.)

См. также РЖХим, 1955, 54282, 54283. Д. Т.

5985. **Академик Александр Владимирович Палладин.**— (Академік Олександр Володимирович Палладін.—), Мікробіол. ж., 1955, **17**, № 3, 3—7 (укр.)

5986. **Александр Владимирович Палладин.**— (Олександр Володимирович Палладін.—), Укр. биохим. ж., 1955, **27**, № 3, 249—251 (укр.)

5987. **Александр Владимирович Палладин (К 70-летию со дня рождения и 50-летию научной деятельности).**—, Вопр. мед. химии, 1955, **1**, № 5, 391—392

5988. **Пьер Жаккино.**— (Pierre Jacquinot.—), Ann. Univ. Paris, 1955, **25**, № 2, 173—175 (франц.)

П. Жаккино (род. 1910) — профессор Парижского ун-та. Приведены краткие биографич. сведения и перечень важнейших трудов. Е. С.

5989. **Институт физической химии Университета в Бонне. Беккей** (Institut für Phys. Chemie der Universität Bonn. Beckey. H. D.), Phys. Bl., **11**, № 8, 369—370 (нем.)

Институт открыт в январе 1955 г. Перечислены проблемы, приведено краткое описание здания и оборудования. Е. С.

5990. **Программа вступительных экзаменов по химии на 1955 год в высшей школе. Министерство высшего образования Китайской Народной Республики.** (1955 年暑期高等學校化學招生考試大綱. 中華人民共和國高等教育部編訂), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 4, 218—220 (кит.)

5991. **Некоторые замечания по методике и учебной программе по химии для педагогического института. Чжан Жо-минь** (參加師範學院化學教學法教學大綱(草案)討論會的幾點體會. 張若民), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 3, 158—161 (кит.)

5992. **Методика преподавания количественного химического анализа в высших учебных заведениях. Петрашень В. И.,** Науч. тр. Новочеркас, политехн. ин-та, 1955, **26**, 299—307

См. также Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1950, **20**, 63. Д. Т.

5993. **Лекционная демонстрация атомных спектров. Уэндландт** (The lecture demonstration of atomic spectra. Wendlandt Wesley W.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 1, 9 (англ.)

Для получения окрашенного пламени удобно пользоваться так называемыми безопасными сигналами («safety fusees»), применяемыми на железных дорогах и автострадах. При сжигании они дают красное (стронций), зеленое (барий) и желтое (натрий) пламя. Ю. В.

5994. **Демонстрация передвижения окрашенных ионов. Жорже** (Expérience de migration d'ions colorés. Georgeais M.), Inform. scient., 1954, **8**, № 5, 145—147 (франц.)

Подробное описание прибора и техники проведения опытов. Ю. В.

5995. **Лабораторная работа по каталитической дегидрогенизации. Аллисон, Горсич, Байндер** (A laboratory exercise in catalytic dehydrogenation. Allison Elisabeth, Gorsich Richard, Binder L. O.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 4, 209—210 (англ.)

Приведены чертеж и подробное описание разработанного автором прибора для дегидрогенизации спиртов, применимого в студенческом практикуме и для демонстраций. Ю. В.

5996. **Некоторые замечания о развитии активного мышления у учащихся. Лу Вэй-чжэнь** (對啓發學生積極思維活動的一點體會. 盧維貞), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 4, 234—235 (кит.)

5997. **Как добиться сознательного усвоения материала на уроках химии. Чжан Юй-пу** (我在化學教學中如何啓發學生思維活動. 張玉璞), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 4, 232—234 (кит.)

5998. **Как руководить внешкольной работой по химии.** — (我們是怎樣來領導學生化學課外活動的), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 5, 292—293 (кит.)

5999. **Организация выставки наглядных пособий по химии для повторения в конце семестра. Фань Хун-чжан, Лян Ци-дин** (幫助期終複習的温課展覽. 潘鴻章, 梁啓弟), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 4, 224—225 (кит.)

6000. **О преподавании первой темы по химии в неполной средней школе. Ли Мин** (講初中化學第一章的幾點經驗. 黎明), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 3, 178—180 (кит.)

6001. **Преподавание седьмой темы по химии в неполной средней школе. Важнейшие кислоты, щелочи, окислы и соли. Юй Цзун-чжи** (討論初中化學第七章的教學. 最重要的幾種酸、鹼, 氧化物和鹽. 俞崇智), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 2, 102—104 (кит.)

6002. **Как мы излагаем тему «Серная кислота» в неполной средней школе. Чжан Цзинь-цзянь, Шэнь Пу, Шу И-лян, Ли Пэн-юань, Чжан Чжэнь-хуань, Чэн Мао-линь** (我們怎樣講初中化學硫酸. 張金鑑, 沈璞, 舒儀樑. 李鵬元, 張震寰, 程茂林), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 5, 293—295 (кит.)

6003. **Анализ учебного материала по теме «Железо и другие металлы» в неполной средней школе. Чжан Ци** (初中化學"鐵和其他金屬"的教材分析. 章錡), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 4, 235—236 (кит.)

6004. **Методика преподавания темы «Железо и другие металлы» в неполной средней школе. Чжао Сушэнь, Дин Вань-жун** (初中化學"鐵和其他金屬"的教學法. 趙蘇生, 丁惋如), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 4, 236—240, 254 (кит.)

6005. **О методике преподавания темы «Гидролиз солей». Янь Чжэн-яо** (討論"鹽的水解"的教學法. 燕正曜), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 5, 289—290 (кит.)

6006. **О методике преподавания темы «Углерод и горение» в неполной средней школе. Ван Си-тун** (初中化學"碳, 燃燒"的教學. 王希通), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 2, 104—107 (кит.)

6007. **Методика преподавания темы «Углерод и горение» в средней школе. Части 1, 2. Хэ Цзянь, Си Лу-хэ** (初中化學"碳, 燃燒"的教學法(上), (下). 賀健, 郤祿和). 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 2, 117—119, 121; № 3, 170—172 (кит.)

6008. **Популярное изложение темы «Угольный ангидрид» в средней школе. Фань Юй-чжан** (關於二氧化碳的一個簡便演示. 范煜章), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 5, 265 (кит.)

6009. **Анализ учебных материалов по органической химии в средней школе. Части 1, 2. Ван Сюй** (高中有機化學教材分析(一), (二). 王序), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 2, 101—102; № 4, 225—228; № 5, 286—288 (кит.)

6010. **Некоторые вопросы методики преподавания органической химии в средней школе. Лю Цюань-сян** (關於高中有機化學教學中的一些問題的討論, 劉泉祥), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 4, 228—230 (кит.)

6011. **Дополнение к статье Лю Цюань-сяна «Некоторые вопросы методики преподавания органической**

химии в средней школе». Мин (對關於高中有機化學教學中的一些問題的討論"的商明討), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 4, 230 (кит.)

6012. О методике преподавания темы «Производные углеводородов» в средней школе. Чэнь Бу-цинь, Ли Юань-мин, Го Бао-чжан, Чэнь Гуан-цзюнь (高中化學"烴的衍生物"的教學法(上), (下). 陳步青, 李元明, 郭保章, 陳廣濬), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 2, 107—110; № 3, 162—164 (кит.)

6013. Методика преподавания темы «Углеводы» в средней школе. Лю И-цзинь, Лю Си-бинь, Чжан Ши-чжэн, Гао Тун-эпь (高中化學醣類的教學法, 劉亦璡, 劉錫琮, 張時正, 高同愚), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 3, 165—169 (кит.)

6014. Реакция Кучерова в школьном курсе химии. Ларионов А. С., Мысовская Е. И. (中學化學課程中的庫切洛夫反應. А. С. 拉留諾夫, Е. И. 麥索夫斯卡婭), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 4, 231—232 (кит.)
Перевод. См. РЖХим, 1954, 15885. Д. Т.

6015. Применение снеговой воды вместо дистиллированной для химических опытов в школе. Ван Чжэнь-цзян (普通化學實驗中雪水可代蒸餾水使用. 王振汇), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 4, 250 (кит.)

6016. Оборудование для практических занятий по полярографическому методу анализа. Ча Цюань-сии (試裝供學生實驗用的極譜分析設備·查全性), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 2, 122—123 (кит.)

6017. Техника проведения опытов с ионным обменом в лабораторных условиях. У Го-у (實驗室中離子交換法操作技術. 吳國梧), 化學通報. Хуасюэ тунбао, 1955, № 5, 305—307 (кит.)

6018. Опыт обогащения руд флотацией. Кучеренко Н. И. (浮沫選礦的實驗 Н. Н. 庫切倫科), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 1, 55 (кит.)
Перевод. См. РЖХим, 1954, 47677. Д. Т.

6019. Применение фосфора в опытах по химии в неполной средней школе. Лю Цзы-у (初中化學實驗中的用磷問題, 劉子午), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 6, 375—376 (кит.)

6020 К. Лабораторные работы по общей химии. Изд. 2-е. Эрет (Laboratory studies in general chemistry. Ed. 2. Ehret William Frederick. Appleton, 1955, 195 p., ill., 2.75 S) (англ.)

См. также: Общие вопр. 7198, 7275. Периодич. система 6346, 6631. Вопр. терминол., классиф. 6106, 7260, 8071. Эталон вязкости 6305. История 6225, 7292, 7347, 7432, 8787. Персоналии 2537Бх. Научные учреждения 6555, 8858. Конференции 6248, 6429, 6452, 6453, 7053; 2201Бх, 2204Бх. Вопр. организ. н.-и. работ 7268. Демонстр. опыты 6043. Уч. лит-ра: по хим. дисц. 6025, 6179, 6624—6626, 7065; по технол. дисц. 7340, 7546, 7650, 7651, 8631. Справочник 6026. Вопр. документации 8071

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

6021. Изображение молекулярных объектов в эмиссионном микроскопе. Вольф (Die Abbildung molekularer Objekte mit dem Feldelektronenmikroskop. Wolf Peter), Z. angew. Phys., 1954, 6, № 12, 529—535 (нем.)

Для проверки того, можно ли в эмиссионном микроскопе (ЭМ) получать изображения отдельных молекул, соответствующие особенностям их структуры, были изучены изображения, получавшиеся в ЭМ при нанесении на W-острие свыше 50 органич. в-в, обладающих весьма различными структурами. За небольшими исключениями все эти в-ва дали однотипные изображения, состоявшие в основном из двойных или четверных фигур. Цепочечные молекулы дают двойные плоские структуры, преимущественно четверные фигуры. Только у некоторых молекул, обладающих тройной симметрией или спец. стерич. особенностями, наряду с обычными фигурами наблюдается незначительное кол-во (1 : 10 000) изображений другого типа (диски, спирали, стержни). При больших заполнениях, когда часть молекул адсорбируется поверх других, наблюдаются различные по размерам изображения одних и тех же молекул. Отношение размеров изображений молекул антрацена и пентацена не соответствует отношению их диаметров. Двойные фигуры часто переходят в четверные и обратно. Таким образом, совокупность полученных эксперим. данных показывает, что между структурой молекулы и ее изображением в ЭМ не существует однозначного соответствия; зато имеется ряд указаний на то, что эти изображения действительно относятся к отдельным молекулам, а не к кристаллитам. Так, напр., при напылении атомов Ba или Cu на острие, уже покрытое двойными или четверными фигурами, не удалось получить эффекта «подтенения», и миним. работа выхода была такая же, как при напылении на чистый W, т. е. отображенные частицы не могли иметь размеров >20 А; наблюдалось перемещение двойных фигур при бомбардировке их атомами Ba; при отравлении металлич. острия кислородом резко ослаблялось изображение слоя Cu на W, а яркость изображения, адсорбированного поверх Cu рубрена, оставалась без изменений. Изучалась десорбция молекул различных в-в при высоких т-рах и установлены т-ры разложения этих молекул на W. Автор объясняет единообразие получающихся изображений тем, что легко поляризующиеся молекулы, нанесенные на острие, в чрезвычайно сильном поле ЭМ (40 *Мв/см*) становятся торчком на поверхности металла и дают изображения либо в виде светящейся точки, либо в виде фигуры с двойной симметрией (в случае цепочечной молекулы); если поверх этих молекул адсорбируются новые, от которых рассеиваются выходящие из металла медленные электроны, то возникают фигуры с двойной симметрией; фигуры с четверной симметрией появляются, когда две молекулы с плоской структурой образуют стоящую на металле пару двойников, от четырех краев которой рассеиваются электроны; когда один из двойников отрывается полем, происходит переход четверной фигуры в двойную. А. Ш.

6022. Приложение дифференциальных кривых поглощения к химическим проблемам. Аулин-Эрдтман (The application of Δε-curves to chemical problems. Aulin-Erdtman Gunhild), Chemistry and Industry, 1955, № 21, 581—582 (англ.)

Обсуждаются разли ные возможные применения разработанного ранее метода дифференциальных кривых поглощения (Svensk papperstidn., 1952, 55, 745; РЖХим, 1955, 16627). Сущность последнего, напр., при исследовании кинетики какого-либо процесса, заключается, в том, что вместо обычных кривых поглощения реагирующих и образующихся в процессе р-ции в-в рассматривается только дифференциальная кривая поглощения, представляющая собой разность кривых поглощения, начального

и конечного в-в. Указанный метод может быть применен для исследования процессов ионизации в р-рах, а также для изучения поведения тех или иных функциональных групп в-в в различных условиях. В. А.

6023 К. **Атомная физика. Том I. Введение в атомную физику. Изд. 2-е. Шпольский Е. В.** (Fizica atomică. Vol. I. Introducere în fizică atomică. Spolski E. V. Ed. 2-a Trad. din limba rusă. Bucuresti, Ed. tehn., 1954, 464 p., fig) (рум.)

6024 К. **Ультра- и сверхзвуки в химии. Грегуш ш** (Szonokémia. Ultra- és szuperhangok a kemiában. Greguss Pal.), Bp. Felsöokt. Jegyzetell. soksz., 1953, 238 l., 25. Ft.) (венг.)

6025 К. **Практикум по физической химии. Изд. 8, перераб. Финдлей** (Practical physical chemistry. Findlay Alexander, 8th. ed. rev., Longmans, 1954, 364 pp., ill., 3,50 doll.) (англ.)

6026 К. **Краткий справочник физико-химических величин. Барон Н. М., Квят Э. И., Подгорная Е. А., Пономарева А. М., Равдель А. А., Тимофеева З. Н.** (сост.). Л., Госхимиздат, 1955, 88 стр. с граф., 3 р. 30 к.

АТОМНОЕ ЯДРО

6027. **Изучение оболочечной структуры ядра при помощи данных по атомным массам в области $28 \leqslant n \leqslant 50$ и $28 \leqslant Z \leqslant 40$. Хогг, Дакуэрт** (An atomic mass study of nuclear shell structure in the region $28 \leqslant n \leqslant 50$ and $28 \leqslant Z \leqslant 40$. Hogg Benjamin G., Duckworth Henry E.), Canad. J. Phys., 1953, 31, № 6, 942—953 (англ.)

В предыдущей работе (Duckworth, H. E., Nature, 1952, 170, 158) с помощью данных по атомным массам было показано существование ряда стабильных конфигураций ядерных оболочек в ядрах с $Z = 28, 50, 82$ или с $N - Z = 50, 82, 126$, что согласуется с одночастичной моделью ядра. В настоящей работе тем же методом исследуется степень стабильности, связанной с заполнением ядерных оболочек, не вытекающих из сильного спин-орбитального взаимодействия. Исследование проведено в области $28 \leqslant n \leqslant 50$, $28 \leqslant Z \leqslant 40$, причем использованы новые спектрографич. массы для Ga^{69}, Ga^{71}, Ge^{70}, Ge^{72}, Ge^{73}, Ge^{76}, As^{75}, Se^{74}, Se^{76}, Se^{77}, Se^{78}, Se^{80}, S^{82}. Показано, что не существует никакой добавочной стабильности, связанной с заполнением $f_{5/2}$, $P_{3/2}$, $P_{1/2}$ подоболочек. Г. С.

6028. **Доказательство существования подоболочки при Z=96. Сиборг** (Evidence for subshell at $Z = 96$. Seaborg Glenn T.), Phys. Rev., 1953, 92, № 4, 1074—1075 (англ.)

Оболочечная модель ядра с сильной спин-орбитальной связью предсказывает существование подоболочки при Z=96. Крит. анализ данных главным образом по α-распаду дает некоторые указания на возможность существования такой подоболочки. И. В.

6029. **Уравнения самосогласованного поля для ядра с учетом электростатических сил. Компанеец А. С.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, 26, № 2, 153—158

Проведен переход от строгих ур-ний самосогласованного поля Фока к квазиклассич. приближению Томаса—Ферми для некоторых видов ядерных сил. Показано, что метод Томаса—Ферми становится неточным вблизи границы ядра, где мало нуклонов. Указывается критерий применимости метода Томаса—Ферми к ядру. Автор показывает несостоятельность попытки исправить метод Томаса—Ферми путем введения «поправки на кинетическую энергию». Выводятся квазиклассич. ур-ния самосогласованного поля для взаимодействий вида: $V_1 = -g^2 e^{-\alpha r}/r$, $V_2 = -f^2(\tau_1\tau_2)\, e^{-\gamma r}/r$ и для кулоновского взаимодействия. Н. Ж.

6030. **Рассеяние электронов большой энергии тяжелыми ядрами. Баранджер** (Scattering of high-energy electrons by heavy nuclei. Baranger Elizabeth Urey), Phys. Rev., 1954, 93, № 5, 1127—1128 (англ.)

Упругое рассеяние электронов большой энергии тяжелым ядром изучается квазиклассически. Автор исходит из Дирака и пренебрегает массой электронов. Здесь фаза ур-ния зависит только от l и не зависит от четности. Сечение рассеяния для моделей равномерного и поверхностного распределения при $Z = 80$ хорошо согласуется с точными численными расчетами. По сравнению с кулоновским рассеянием (точечное ядро) сечение рассеяния меньше по величине и быстрее падает с увеличением угла рассеяния. С. Х.

6031. **Силы между двумя частицами и стабильность ядер. Фриш** (Two-body forces and nuclear Stability. Frisch David H.), Phys. Rev., 1954, 95, № 3, 865—866 (англ.)

В связи с недавними экспериментами (РЖФиз, 1954, 12708), показавшими, что радиус ядра может быть порядка $1{,}1 \cdot A^{1/3} \cdot 10^{-13}$ *см*, автор определяет, какая из линейных комбинаций центральных двухчастичных сил, наблюдаемых в *pp*- и *np*-рассеянии лучше согласуется с известными значениями энергий связи и стабильностью ядер при таком малом радиусе. Результаты вычислений показывают, что таковыми являются симметричное взаимодействие и взаимодействие, в котором участвует только *S*-волна. Силы Майорана и Сербера дают при малом радиусе согласие не лучше, чем при большом. В. Г.

6032. **Поверхностные колебания ядра. Керман** (Nuclear surface oscillations. Kerman A. K.), Phys. Rev., 1953, 92, № 5, 1176—1183 (англ.)

Рассматривается коллективная модель ядра в предположении, что нуклон находится в статич. потенциале деформированной внутренней части ядра и полная энергия является функцией деформации. Для расчета используется метод Тамма — Данкова. На основании дальнейших расчетов получены следующие результаты: 1. Рассчитаны отклонения от величин магнитных моментов, полученных по одночастичной модели. Найдено, что эти отклонения для ядер с угловым моментом $^1/_2$ хорошо согласуются с экспериментом, хотя это согласие становится все хуже с переходом к более высоким моментам. Модель не объясняет отклонение в случае Bi^{209}. 2. Рассчитаны квадрупольные моменты ядер с нечетным числом нуклонов между магическими числами 50 и 82. Найдено, что эти квадрупольные моменты отвечают общей тенденции, установленной экспериментально, хотя и имеют величину, в 2 раза большую. 3. Взаимодействие двух нуклонов через поверхность ведет к хорошо известному правилу для парной энергии, которое используется при расчетах по модели оболочек. К.

6033. **Некоторые свойства ядерных нормальных колебаний. Блок, Се Юй-чжан** (Some properties of nuclear normal modes. Bloch Ingram Hsieh Yü-Chang), Phys. Rev., 1954, 96, № 2, 382—385 (англ.)

Обсуждается модель ядра, построенная в предположении, что силы взаимодействия между каждой парой нуклонов подчиняются закону типа закона Гука. Ядерный гамильтониан в первом приближении записывается в виде $H_0 = \sum_{k=1}^{A} p_k / 2m + \sum_{k<j=1}^{A} [1/2\, b_{kj}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)^2 - D_{kj}]$, где p_k и $\mathbf{r}_k$ — импульс

радиус-вектор k-го нуклона, $D_{kj} > 0$ — постоянные, m — масса нуклона, A — массовое число; квазиупругие постоянные b_{kj} равны b_n, b_p или b_{np} соответственно для двух нейтронов, двух протонов или нейтрона и протона. Вводя нормальные координаты, можно найти энергетич. уровни системы и построить ее антисимметричную волновую функцию. Показывается, что рассматриваемая модель имеет энергию основного состояния, четкость, механич. и магнитный моменты такие же, как одночастичная модель изотропного пространственного вибратора. Если произвести надлежащее обрезание квазиупругих сил на конечных расстояниях и вместе с этим учесть спин-орбитальное взаимодействие, то рассматриваемая модель должна, по мнению авторов, привести к правильным нуклонным оболочкам. В таком виде она может послужить новым основанием для теории поверхностных колебаний, деления ядер, ядерных р-ций и рассеяния нуклонов ядрами. С. Р.

6034. Энергия спин-орбитального взаимодействия в O^{17}. Адэр (Spin-orbit coupling energy in O^{17}. Adair Robert K.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 6, 1491—1493 (англ.)

Исследовалось угловое распределение нейтронов, рассеянных на O^{17}. Измерялся энергетич. спектр ионов отдачи для энергий нейтронов 392—1412 *кэв*. Использовался пропорциональный счетчик, наполненный углекислым газом. Нейтроны получались при облучении Li-мишени протонами, ускоренными электростатич. генератором. Угловое распределение нейтронов при рассеянии на изолированном резонансном уровне не зависит от его четности. Если же имеет место интерференция волн, рассеянных от двух разных уровней, и четность одного из них известна, то, измеряя угловое распределение при рассеянии, можно определить четность другого уровня. Теория дает для углового распределения нейтронов в случае нечетного резонансного уровня выражение $A + B\cos\vartheta + C\cos^2\vartheta$, а в случае четного уровня $A' + C'\cos^2\vartheta$, где коэфф. являются функциями сдвига фазы волны при рассеянии. Характер углового распределения указывает, что уровни O^{17} при 4,56 и 5,39 *Мэв* нечетные, в то время как основной уровень четный. Ширина уровня с E 5,08 *Мэв* подтверждает предположение о его образовании вследствие s-l-взаимодействия. Предполагается, что уровень O^{17} при 3,07 *Мэв* является $P_{1/2}$-уровнем, момент которого обусловлен «дыркой» в P-оболочке. Спин-орбитальное взаимодействие ведет к расщеплению P-состояния и к появлению более высокого уровня $P_{3/2}$. Так как наиболее низкие $P_{3/2}$-уровни лежат на 1,5 и 2 *Мэв* выше $P_{1/2}$-уровня, можно считать, что величина расщепления P-оболочки не меньше 1,5 *Мэв*. А. Д.

6035. Нуклонные изобары в теории промежуточной связи. Харлоу, Джейкобсон (Nucleon isobars in intermediate coupling. Harlow Francis H., Jacobsohn Boris A.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 2, 333—340 (англ.)

Энергия возбужденных состояний нуклонов вычисляется в симметричной псевдоскалярной мезонной теории с фиксированным протяженным источником. При этом учитывается взаимодействие только мезонов с орбитальным моментом $l = 1$; мезоны с другими моментами не рассматриваются. Задача решается методом Томонага (Tomonaga S., Progr. Theoret. Phys., 1947, 2, 6) — минимизируется среднее значение гамильтониана, причем пробные функции выбираются со следующими ограничениями, они должны быть точными собственными функциями полного момента и полного изотопич. спина; и все мезоны должны находиться в одном состоянии. В случае малой константы связи получено совпадение с теорией слабой связи; при $g \to \infty$ результаты только качественно согласуются с теорией сильной связи. Для промежуточных значений g производятся численные расчеты с учетом состояний с тремя и меньшим числом мезонов. Оценивается влияние четырех мезонных амплитуд: оно мало в области $g^2/4\pi \sim 1$. Приводятся результаты расчетов для распределения плотности источника в форме, подобной потенциалу Юкава $\rho(r) = (M^2/4\pi r)\exp(-Mr)$, где M^{-1} — радиус источника в единицах, комптоновской длины волны мезона при $M = 1, 2, 4$ и 7. Исследовались значения $g^2/4\pi$ от 1 до 30. Отмечаются следующие общие при всех исследованных M и g свойства: 1. Отсутствуют стабильные (энергия возбуждения $< \mu c^2$) изобарные состояния. 2. Во всех случаях нижнее возбужденное состояние соответствует спину $J = 3/2$ и изотопич. спину $I = 3/2$, второе вырожденное возбужденное состояние (3/2, 1/2) и (1/2, 3/2). 3. Наблюдается рост энергии возбуждения с увеличением g (для нижнего уровня возможно уменьшение при дальнейшем росте g). 4. Изобарное состояние с $J = 3/2$ и $I = 3/2$, которое получается в теории сильной связи, отсутствует в промежуточной области. Р. Ф.

6036. Правила отбора по изотопическому спину. Уилкинсон (Isotopic spin selection rules. Wilkinson D. H.), Nature, 1953, **172**, № 4378, 576—580 (англ.)

Обзор. Библ. 49 назв. Р. Ф.

6037. Изотопический спин и нечетно-нечетные ядра с N=Z. Мошковский, Пизли (Isotopic spin and odd-odd N=Z nuclei. Moszkowski S. A., Peaslee D. C.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 3, 455—458 (англ.)

Систематизируются известные в настоящее время данные о состояниях нечетно-нечетных ядер с $N = Z$ Li^6, B^{10}, N^{14}, F^{18}, Na^{22}, Al^{26}, P^{30}, Cl^{34}, K^{38}, V^{46}, Mn^{50}, Co^{54}, Cu^{58} с изотопич. спином $T = 1$ и $T = 0$. На основании анализа данных сделан ряд замечаний относительно схемы β^+-распада ядер с $Z = N + 2$. Указывается при этом, что относительная интенсивность β^+-переходов из основного состояния ($J = 0$, $T = 1$) в состояния ($J = 0$, $T = 1$) и ($J = 1$, $T = 0$), ядра с $N = Z$ и время полураспада t могут быть оценены, если известна разность энергии $E_{T=1} - E_{T=0}$ ядра с $N = Z$. В частности, получены оценки для Ne^{18}, S^{30} и Ti^{42}. Г. П.

6038. Энергии возбужденных состояний ядер. Тауб ер, У Да-ю (The energies of excited states of nuclei. Tauber G. E., Wu Ta-You), Phys Rev., 1954, **93**, № 3, 434—436 (англ.)

В работе Редлика (РЖФиз, 1954, 8577) отмечалось, что отношения энергий одинаково расположенных уровней у двух четно-четных изотопов (Z, N) и $(Z, N+2)$ приблизительно одни и те же. Авторы искали подобные регулярности у четно-нечетных и нечетно-четных изотопов и изотонов и четно-четных изотонов (изотоны — ядра с одинаковым числом нейтронов). Приводятся таблицы с отношениями $E_n : E_1$ для первых четырех уровней. Из 11 пар изотопов с четным Z и нечетным A только 3 пары имеют достаточно близкие отношения $E_n : E_1$ (O^{15} и O^{17}, Si^{29} и Si^{31}, Al^{27} и Al^{41}). Из 10 пар четно-четных изотонов одинаковые отношения в пределах 10% имеют три: Be^{10} и C^{12}, Ne^{22} и Mg^{24}, Ba^{138} и Ce^{140}. Изотопы с нечетными Z и A и четно-четные изотоны не обнаруживают регулярностей. Таким образом, регулярность, найденная Редликом для четно-четных изотопов, как правило не обнаруживается у других групп ядер. Авторы подчеркивают, что использованные ими данные об уровнях ядер во многих случаях являются неопределенными в том смысле, что между известными уровнями могут существовать еще ненайденные. О. Б.

6039. Опыты с ориентированными ядрами Co^{60}. Поппема, Стенланд, Бём, Гортер (Experiments on oriented ^{60}Co nuclei. Poppema O. J., Steenland M. J., Beun J. A., Gorter C. J.), Physica, 1955, **21**, № 3, 233—250 (англ.)

Описываются опыты с ориентированными ядрами Co^{60}. Кобальт входил в состав кристаллов (Co, Cu, Zn) $(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Применялись кристаллы с тремя различным конц-иями Cu: 0; 10 и 20%. Кристаллы охлаждались до т-ры 0,02°K путем адиабатич. размагничивания. Во время нагрева кристаллов измерялось угловое распределение γ-лучей, испускаемых Ni^{60}. Описаны основные части эксперим. установки. Измененная анизотропия углового распределения представлена в функции магнитной т-ры T*. Проведено сравнение полученных данных с теорией. Результаты хорошо согласуются с предположением о том, что спины уровней Ni^{60} равны 4—2—0. Оценка магнитного момента ядра Co^{60} приводит к значению $4{,}3 \pm 0{,}2$ $\mu_{яд}$, если принять спин Co^{60}, равным 5. Л. Г.

6040. Магнитный момент возбужденного состояния (с 247 *кэв*) ядра Cd^{111}. Стеффен, Зобел (Magnetic moment of the 247-kev excited state of the Cd^{111} nucleus. Steffen R. M., Zobel W.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 4, 1188—1189 (англ.)

Первый возбужденный уровень Cd^{111} с энергией 247 *кэв* и спином $^5/_2$ имеет достаточно большое время жизни ($\tau = 1/\lambda = 121 \cdot 10^{-9}$ сек.), чтобы можно было измерить его магнитный и электрич. моменты по угловым корреляциям. Такие измерения производились по ослаблению корреляции, происходящему при включении магнитного поля. При этом, однако, нужно вносить поправки на ослабление корреляций, происходящее из-за взаимодействия квадрупольного электрич. момента ядра с атомными полями. Авторы предложили измерять магнитный момент новым способом — по изменению угловой корреляции в магнитном поле вследствие ларморовой прецессии. Эксперим. установка состояла из трех счетчиков, расположенных в одной плоскости с источником, магнитное поле располагалось перпендикулярно плоскости счетчиков. Для первого возбужденного уровня Cd^{111} найдено $\mu_{^1/_2} = -(0{,}783 \pm 0{,}028)$. Л. Г.

6041. Таблица ядерных моментов. Кюльц Е. Ф., Куиц В. В., Хартман В. Г., Успехи физ. наук, 1955, **55**, № 4, 537—593

Обзор. Библ. окол 500 назв. Р. Ф.

6042. Упругое рассеяние α-частиц средней энергии на золоте. Фаруэлл, Уэгнер (Elastic scattering of intermediate-energy alpha particles by gold. Farwell George W., Wegner Harvey E.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 2, 356—357 (англ.)

Изучалось упругое рассеяние α-частиц с энергией 14—42 *Мэв* на Au. Рассеянные α частицы регистрировались телескопом пропорциональных счетчиков, включенных на совпадения. Снималась зависимость сечения упругого рассеяния $\sigma(E_\alpha)$ от энергии при углах рассеяния ϑ, равных 60 и 95° в лабор. системе координат. При малых энергиях $\sigma(E_\alpha)$ описывается ф-лой Резерфорда. Начиная с некоторой энергии E_α^0, называемой «критической», $\sigma(E_\alpha)$ быстро уменьшается с увеличением E_α. При $\vartheta = 60°$ $E_\alpha^0 = 27{,}0 \pm 0{,}3$ *Мэв*, при $\vartheta = 95°$ $E_\alpha^0 = 20{,}25 \pm 0{,}4$ *Мэв*. При энергии больше «критической» $\sigma(E_\alpha)$ описывается эмпирич. ф-лой $\sigma(E_\alpha) \approx \sigma(E_\alpha^0) \exp\{-K(E_\alpha - E_\alpha^0)\}$, где K — постоянная, равная 0,28 $Мэв^{-1}$ при $\vartheta = 60°$ и 0,40 $Мэв^{-1}$ при $\vartheta = 95°$. Предварительные опыты с другими элементами показали, что E_α^0 увеличивается с ростом Z, а K не зависит от Z. По найденным значениям E_α^0 вычислены расстояния сближения ядра и α-частицы при рассеянии, равные $(12{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-13}$ *см* при $\vartheta = 60°$ и $(12{,}9 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-13}$ *см* при $\vartheta = 95°$. (Траектория движения α-частицы предполагается классич.) Эти расстояния значительно больше суммы радиусов Au и α-частицы ($9 - 10 \cdot 10^{-13}$ *см*). Авторы предлагают использовать развитый ими метод для точного определения эффективных радиусов ядер и изучения природы взаимодействия α-частицы с тяжелыми ядрами. Р. К.

6043. Гидродинамические модели радиоактивного распада. Носс (Hydrodynamic models of radioactive decay. Knauss Harold P.), Amer. J. Phys., 1954, **22**, № 3, 130—131 (англ.)

Для иллюстрации экспоненциального закона радиоактивного распада автор предлагает демонстрировать уменьшение кол-ва жидкости, вытекающей по тому же закону под действием силы тяжести из цилиндрич. сосуда через капилляр. Л. Г.

6044. Энергетические уровни Al^{26}. Браун (Energy levels of Al^{26}. Browne Cornelius P.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 3, 860—861 (англ.)

Анализ зависимости расположения наинизших уровней с изотопич. спином $T = 0$ и $T = 1$ для ядер с A от 6 до 54 показывает (РЖФиз, 1955, 8590), что в случае Al^{26} эти уровни должны быть очень близкими по энергии. Для изучения уровней Al^{26} с $T = 0$ весьма удобна р-ция Si^{28} (d, α) Al^{26}, так как дейтрон, α-частица и Si^{28} имеют $T = 0$, т. е. в этой р-ции уровни Al^{26} с $T = 1$ не могут наблюдаться. Использовались дейтроны с E 5—7 *Мэв*, ускоренные на электростатич. генераторе. E α-частиц, испускаемых под углом 90° по отношению к пучку дейтронов, измерялась магнитным анализатором. Обнаружены группы α-частиц, соответствующих образованию Al^{26} в основном и 5 возбужденных состояниях с E 0,418; 1,052; 1,750; 1,846 и 2,064 *Мэв*. Исследование области, лежащей до 3 *Мэв* ниже основного состояния Al^{26}, не дало никаких признаков наличия уровней в этой области. Также не обнаружено α-частиц, свидетельствующих о наличии уровней в области между основным и первым возбужденным состояниями. Представляет интерес изучить р-ции, в которых не участвуют правила отбора по изотопич. спину. Это дает возможность изучить как уровни с $T = 0$, так и уровни с $T = 1$. Для этого подходят р-ции $Si^{29}(p, \alpha)$ Al^{26} и $Mg^{24}(He^3, p)$ Al^{26}. Ю. П.

6045. Изомерия Ti^{46}. Мердок, Уэбб (Isomerism in ^{46}Ti. Murdoch H. S., Webb A. J.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 3, 286—288 (англ.)

Методом сдвинутых совпадений измерялся $T_{^1/_2}$ первого возбужденного уровня Ti^{46} (E 1,12 *Мэв*). Показано, что $T_{^1/_2}$ не превышает 1 μ сек. Согласно работе (Nag B. D. и др., Indian J. Phys. 1950, **72**, 888), $T_{^1/_2}$ 12,15 μ сек., что противоречит данным о спине и четности первого возбужденного уровня Ti^{46}, из которых по приближенной ф-ле Вейскопфа следует $T_{^1/_2}$ 10^{-12} сек. И. Л.

6046. Распад Ti^{51}. Майер-Куккук, Даниэль (Der Zerfall von Ti^{51}. Mayer-Kuckuk Th., Daniel H.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 2, 168—170 (нем.)

β-Спектр Ti^{51} изучался с помощью двух антраценовых кристаллов, между которыми помещался слабый, но химически чистый источник, импульсы которых регистрировались осциллографом и с помощью магнитного спектрометра с двумя линзами, где использовался более сильный, но химически неочищ. препарат. Из восьми независимых измерений для верхней границы

β-спектра получено значение 2,13 ± 0,03 *Мэв*. График Ферми изображается прямой линией до энергии 0,7 *Мэв*, однако недостаточная статистика не позволяет сделать заключение о наличии более слабых компонент в β-спектре. Для выяснения схемы распада измерены β-γ- и γ-γ-совпадений с помощью сцинтилляционных счетчиков. М. Ш.

6047. Угловая корреляция γ-квантов в Mn^{56}. Мецгер, Тодд (Angular correlation of the gamma rays from Mn^{56}. Metzger F. R., Todd W. B.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 4, 904—906 (англ.)

Исследовалась угловая корреляция γ-квантов, испускаемых ядром Fe^{56}, при переходах с возбужденных уровней 0,845, 2,65 и 2,95 *Мэв*, возникающих при β-распаде ядра Mn^{56}. Из измерения коэфф. внутренней конверсии известно, что γ-квант 1,8 *Мэв*, вероятно, имеет электрич. дипольный характер, а γ-квант 2,1 *Мэв* — электрич. квадрупольный. Это не согласуется с величиной $\ln ft$ для β-переходов $Mn^{56} \rightarrow Fe^{56}$, которые указывают на одинаковую четность возбужденных уровней, и согласуется с предположением, что уровень 0,845 *Мэв* имеет четную четность и спин 2. Измерения угловой корреляции производились сцинтилляционными счетчиками (NaJ), включенными в схему совпадений с разрешающим временем $\sim 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ сек. Если предположить наличие членов с $\cos^4\theta$ в угловой корреляции γ-квантов 2,1 и 0,85 *Мэв*, то лучше всего удовлетворяет опытным данным зависимость $1 + 0{,}14\cos^2\theta - 0{,}08\cos^4\theta$. Данным о 1,8—0,85-каскаде можно удовлетворить только предположением, что спины уровней равны 2—2—0, причем в первом переходе наряду с магнитным дипольным излучением имеется 2,2% добавка электрич. квадрупольного излучения со сдвигом фаз 180; 2,2%-ная добавка квадрупольного излучения в 5 раз больше, чем требуется для этого случая по ф-ле Вейскопфа. Опытным данным об угловой корреляции в каскаде 2,1 и 0,85 *Мэв* можно с равным успехом удовлетворить предположением о спинах уровней 2—2—0 или 3—2—0. Наилучшее согласие получается, если предположить, что излучение с энергией 2,1 *Мэв* на 92 ± 3% является *M*1 и на 8 ± 3% *E*2 со сдвигом фаз 0°. Отсутствие β-переходов на уровень 2,1 *Мэв*, известный из β-распада Co^{60}, заставляет приписать основному состоянию Mn^{56} 2+. А. Д.

6048. Угловая корреляция излучений Ni^{60}. Видлинг (The angular correlation of Ni^{60}. Wiedling T.), Arkiv fys., 1954, **7**, № 1—2, 69—71 (англ.)

Вновь измерена угловая корреляция излучения Ni^{60} с помощью сцинтилляционных счетчиков с кристаллами NaJ. Величина анизотропии с учетом всех поправок определяется ф-лами: $W(\pi)/W(\pi/2) - 1 = 0{,}155$ и $W(\pi)/W(\pi/2) - 1 = 0{,}162$. Существование расхождения между этими результатами и результатами измерений, выполненных другими исследователями, указывает на необходимость проведения новых, более точных измерений. И. В.

6049. γ-Лучи, испускаемые тяжелым ядром с нечетным зарядом в результате захвата нейтрона. Бартоломью, Кинси (Neutron capture γ-rays from heavy odd-charge nuclei. Bartholomew G. A., Kinsey B. B.), Canad. J. Phys., 1953, **31**, № 7, 1025—1050 (англ.)

Описан спектр γ-излучения ядер As, Nb, Ag, Rh, Au, In, Ta, Sb, Ph, Pr, испускаемого в результате захвата нейтрона. Приведены энергии и интенсивности. Р. Ф.

6050. γ-Лучи, испускаемые тяжелым ядром четного заряда при захвате нейтрона. Кинси, Бартоломью (Neutron capture γ-rays from heavy even-charge nuclei. Kinsey B. B., Bartholomew G. A.), Canad. J. Phys., 1953, **31**, № 7, 1051—1086 (англ.)

Описан γ-спектр захвата нейтронов Se, Sr, Mo, Sm, W, Pt, Zr, Ba, Sn, Mc, Cd, Gd. Метод измерения аналогичен применявшемуся для исследования ядер нечетного заряда. Г. С.

6051. Короткоживущее метастабильное состояние Tc^{99}. Леман, Миллер (État métastable de période courte dans ^{99}Tc. Lehmann Pierre, Miller Jacques), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 14, 1525—1527 (франц.)

При β-распаде Mo^{99} дочернее ядро Tc^{99} в 14% случаев остается в возбужденном состоянии с энергией 920 *кэв*. Переход из этого состояния происходит несколькими путями. При испускании γ-кванта с 740 *кэв* ядро Tc^{99} остается в метастабильном состоянии (уровень 180 *кэв*). Период полураспада для этого состояния определялся по методу сдвинутых совпадений и оказался равен $(3{,}5 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-9}$ сек. Метастабильное состояние распадается двумя путями — путем излучения одного кванта с *E* 180 *кэв* или каскада 40 *кэв* + 140 *кэв*. Авторы оценивают парц. время жизни для каждого из этих каналов. $T_{1/2}$ для испускания γ-кванта с *E* 180 *кэв* несколько меньше, чем 10^{-8} сек, а для испускания γ-кванта с *E* 40 *кэв* равен нескольким единицам, умноженным на 10^{-7} сек. Л. Г.

6052. Излучение 13,9-минутного Ce^{146} и 24,4-минутного Pr^{146}. Бернстейн, Марковиц, Катков (Radiations of 13.9-min Ce^{146} and 24.4-min Pr^{146}. Bernstein W., Markowitz S. S., Katcoff S.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 5, 1073—1075 (англ.)

При помощи сцинтилляционого спектрометра совпадений исследовано излучение изотопов Ce^{146} и Pr^{146} (продукты деления U). Обнаружено, что 24,4-минутный Pr^{146} имеет две ветви β-распада с максим. *E* 2,3 ± 0,2 и 3,7 ± 0,2 *Мэв* почти одинаковой интенсивности. Кроме того, наблюдались γ-лучи с *E* 455 ± 13, 750 ± 30 и 1490 ± 40 *кэв*. Наиболее интенсивна линия 455 *кэв*, а линия 750 *кэв* оказалась состоящей из двух линий с почти равными энергиями. Найдено, что 13,9-минутый Ce^{146} испускает β-излучение с *E* 700 ± 100 *кэв*, находящееся в совпадении со всеми γ-линиями. Наблюдались γ-линии с *E* 110 ± 5, 142 ± 5, 220 ± 10 *кэв* и слабые линии с *E* ~ 50, ~ 250 и 270 ± 10 *кэв*. Приведена сводка данных относительно интенсивности γ-линий Ce^{146} и наблюденных γγ-совпадений, однако этих данных недостаточно для составления достоверной схемы распада Ce^{146}. Р. Ф.

6053. Фотопротоны из In, Ce и Bi. Томс, Стивенс (Photoprotons from In, Ce and Bi. Toms M. E., Stephens W. E.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 2, 362—366 (англ.)

При помощи ядерных фотоэмульсий (Илфорд E1, 200 μ) изучались спектры и угловые распределения заряженных частиц, испускаемых ядрами некоторых тяжелых элементов под воздействием тормозного излучения максим. энергии 24 *Мэв*. Тонкая мишень из исследуемого элемента и 10 фотопластинок, расположенных под различными углами к направлению пучка, помещались в спец. камере. Одновременное экспонирование и проявление пластинок позволяло получать угловые распределения. Протоны, дейтроны и α-частицы опознавались по плотности зерен в следах. Получены спектры и угловые распределения фотопротонов для Bi, In и Ce. Полные выходы (по числу частиц на 1 *рентген* в пересчете на 1 *г-атом* исследуемого элемента) оказались равными: Bi (протоны) $5 \cdot 10^4$; Ce (протоны) $1{,}2 \cdot 10^5$; Ce (дейтроны) $6 \cdot 10^3$; Ce (α-частицы) $8 \cdot 10^2$; In (протоны) $1{,}1 \cdot 10^5$. Возможная ошибка в определении выхода фотопротонов составляет ~ 20% и складывается главным образом из ошибок в телесном угле, стягиваемом пластинкой, и в измерении интен-

сивности пучка γ-лучей. Неточность в определении выхода нейтронов и α-частиц несколько больше из-за ошибок в идентификации. Для сравнения результатов с теорией были вычислены энергетич. распределения и выходы фотопротонов как для модели промежуточного ядра с последующим испарением протона, так и для прямого фотоэффекта. Оказалось, что для всех исследованных элементов выход фотопротонов, рассчитанный по модели промежуточного ядра, значительно меньше экспериментального, причем значительное число протонов имеет энергии больше, чем дает расчет. Энергетич. распределения фотопротонов, полученные в предположении прямого фотоэффекта, согласуются с эксперим. данными. Кроме того, эксперим. угловые распределения оказались сильноанизотропными. Б. Р.

6054. Короткоживущие изотопы родия и палладия с недостатком нейтронов. Атен, Врис-Хамерлинг (Short-lived neutron-deficient isotopes of rhodium and palladium. Aten A. H. W., Jr, Vries-Hamerling T. de), Physica, 1953, 19, № 12, 1200 (англ.)

Сообщается, что палладий, выделенный химически из рутения, облученного α-частицами с E 52 *Мэв*, обнаруживает короткопериодную β^+-активность. Ход кривой распада указывает на принадлежность этой активности некоторому дочернему элементу, получающемуся при распаде палладия. Из палладия удалось химически выделить родий, который оказался β^+-активным с периодом 9 мин. Повидимому, этот изотоп идентичен с 9-минутным родием, получающимся при бомбардировке рутения дейтронами. Измерения по методу поглощения в алюминии дали для максим. энергии β^+-частиц 9-минутного изотопа родия $4{,}0 \pm 0{,}5$ *Мэв*. Выделение родия в разные моменты времени из равных кол-в р-ра активного палладия и измерение относительных активностей дает для периода полураспада материнского элемента 15 ± 3 мин. Образование этого изотопа палладия при бомбардировке рутения α-частицами с E 52 *Мэв* [когда р-ции (α, 5n) и (α, 4n) практически не идут] и аргументы, приведенные в работе (Aten A. H. W. и др., Physica, 1952, 18, 972), указывают, на то, что 15-минутный палладий является, повидимому, Pd^{98} и 9-минутный родий — Rh^{98}, однако значение атомного веса 96 не исключается. Б. Р.

6055. Соотношение вероятностей γ-β-ветвей распада UX_2. Период полураспада UZ. Зейп, Том, Сизо (The γ-β-branching ratio of UX_2. The half-life of UZ. Zijp W. L., Tom Sj., Sizoo G. J.), Physica, 1954, 20, № 10, 727—735 (англ.)

Соотношение вероятностей γ-β-ветвей распада UX_2 определено путем сравнения β-активности свободных от носителя источников UZ и UX_2 при помощи Г.—М.-счетчика. Подробно описан метод разделения UX_2 и UZ на ионообменной колонне. Метод проверялся путем выделения Pa^{233} из облученного нейтронами Th^{232}. Особое внимание было обращено на поправки на поглощение и обратное рассеяние. Отношение вероятностей γ-β-ветвей распада равно 0,063% с относительной погрешностью ~ 10%. Четырехкратное измерение $T_{1/2}$ весьма чистых источников UZ дало следующее значение: $T_{1/2}$ $6{,}658 \pm 0{,}012$ часа. Р. Ф.

6056. γ-Излучение из распада Th^{228}. Ньютон, Роз (Gamma radiation from the decay of $^{228}_{90}$Th. Newton J. O., Rose B.), Philos. Mag., 1954, 45, № 360, 58—62 (англ.)

Энергии и относительные интенсивности γ-лучей, испускаемых при α-распаде Th^{228}, измеряются с помощью пропорциональных счетчиков. Спектральные линии найдены при E $84{,}4 \pm 0{,}2$; $132{,}3 \pm 1{,}3$; 167 ± 2; 214 ± 3 *кэв*. Обсуждается мультипольность ряда γ-переходов. Предложены две возможные схемы распада. Р. Ф.

6057. Сохранение числа нуклонов. Рейнс, Коуан, Голдхабер (Conservation of the number of nucleons. Reines F., Cowan C. L., Jr, Goldhaber M.), Phys. Rev., 1954, 96, № 4, 1157—1158 (англ.)

Исследовалась стабильность протонов путем измерения нижнего предела их времени жизни по отношению к распаду. Применялся большой (300 *л*) сцинтилляционный детектор, помещенный для уменьшения влияния космич. излучения под слой горной породы толщиной 30 *м*. Наблюденная «практическая» стабильность нуклонов позволяет при рассмотрении «практически наблюдаемых» ядерных р-ций пользоваться законом сохранения числа нуклонов. Конечные продукты распада этих гиперонов обязательно должны включать нуклоны, иначе окажется возможен распад нуклона через виртуальные гиперонные состояния. Если будет наблюден процесс образования нуклонных пар, то закон сохранения следует отнести к алгебраич. сумме числа нуклонов. А. Л.

6058. Абсолютное сечение реакции $C^{12}(\gamma, n)C^{11}$. Барбер, Джордж, Риган [Absolute cross section for the reaction $C^{12}(\gamma, n)C^{11}$. Barber W. C., George W. D., Reagan D. D.], Phys. Rev., 1955, 98, № 1, 73—76 (англ.)

Кривая активации р-ции C^{12} (γ, n)C^{11} была получена с помощью линейных ускорителей Марк II (38 *Мэв*) и Марк III (630 *Мэв*). Поток фотонов рассчитывался по измеренному потоку электронов с помощью теории тормозного излучения Гайтлера — Бете. Кривая близка к полученной ранее, но отличается от нее вытянутой частью, соответствующей высоким энергиям фотонов. Сечение имеет максимум 8,3 *мбарн* при E 22,5 *Мэв*. Численные результаты получены в случае Cu-излучателя. В случае Ta-излучателя численные значения меньше на 7%, что связано с неприменимостью ф-лы тормозного излучения для элементов с большим Z. Р. Ф.

6059. Фотоэлектрическое расщепление ядра Li^6. Вашакидзе И. Ш., Чилашвили Г. А., Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, 26, № 2, 254—255

Энергетический порог р-ции $Li^6 + \gamma = He^4 + H^2$ равен 1,48 *Мэв*, что значительно меньше средней энергии связи, приходящейся на один нуклон в ядре Li^6 (5,4 *Мэв*). Это обстоятельство вместе с данными о спине и магнитном моменте ядер Li^6, He^4 и H^2 свидетельствуют, по мнению авторов, о том, что ядро Li^6 можно приближенно рассматривать как систему, состоящую из α-частицы и дейтрона с равным нулю орбитальным моментом относительного движения. Поэтому для определения сечения рассматриваемой р-ции авторы пользуются ф-лой, аналогичной известной ф-ле для сечения фоторасщепления дейтрона. При энергии γ-квантов, равной 2,76 *Мэв*, это приводит к сечению, приблизительно равному $0{,}15 \cdot 10^{-3}$ *мбарн*, в то время как соответствующее эксперим. значение равно $(4 + 4) \cdot 10^{-3}$ *мбарн*. И. Ш.

6060. О выходе процессов деления и звездообразования при захвате π^--мезонов ядрами U, Bi и W. Перфилов Н. А., Ложкин О. В., Шамов В. П., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 6, 655—663

Методом толстослойных фотопластинок, с введенным в средний слой в-вом в виде нерастворимых при проявлении и фиксировании соединений, исследовано взаимодействие медленных π^--мезонов с ядрами U, Bi и W. Для указанных элементов получены соотношения для выхода деления и звездообразования в результате захвата ядрами π^--мезонов. Вероятность деления ядер при захвате π^--мезонов резко уменьшается при умень-

шении Z ядра: для U вероятность деления ~0,3; для Bi 0,02 и для W, возможно, меньше 0,002. Остальные случаи взаимодействия π^--мезонов с тяжелыми ядрами приводят к образованию главным образом «безлучевых» и однолучевых звезд. Обсуждается возможный механизм деления ядер при захвате π^--мезонов. Р. Ф.

6061. Модель для ядерных реакций с нейтронами. Фешбак, Портер, Вейскопф (Model for nuclear reactions with neutrons. Feshbach H., Porter C. E., Weisskopf V. F.), Phys. Rev., 1954, 96, № 2, 448—464 (англ.)

Предложена простая модель для описания рассеяния нуклонов на сложном ядре и образования составных ядер под влиянием нуклонов, падающих на сложное ядро. Согласно модели ядро заменяется одночастичным комплексным потенциалом, действующим на падающий нуклон. Потенциал $V = V_0 + iV_1$ комплексный, причем V_0 и V_1 соответствуют среднему потенциалу ядра и поглощению, связанному с образованием составного ядра. С помощью модели найдено полное сечение нейтронов, угловая зависимость упругого рассеяния и сечения образования составных ядер. Для рассеяния нейтронов в области от 0 до 3 *Мэв* с глубиной потенциальной ямы 42 *Мэв* и $R = 1{,}45 \cdot 10^{-13}\ A^{1/3}$ *см* и для угловой зависимости сечения рассеяния при 1 *Мэв* модель дает хорошее согласие с экспериментом. Показано, что средние величины, связанные с нейтронными резонансами, могут быть предсказаны моделью. Г. С.

6062. Проявление мгновенных подструктур в ядре углерода при взаимодействии с нуклонами большой энергии. Кюэ, Самман, Комб (Sur la mise en évidence de sous-structures instantanées dans le noyau de carbone vis-à-vis des nucléons énergiques. Cüer Pierre, Samman Adham, Combe Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 14, 1527—1529 (франц.)

Подробно исследованы 10 звезд типа $p + C^{12} \rightarrow p' + 3\alpha$, вызванных протонами с E 340 *Мэв*. Анализ, основанный на измерении углов рассеяния протонов, угла вылета α-частиц и на законе сохранения энергии, показал, что 6 звезд вызваны соударением протонов с α-частицей, входящей в качестве подструктуры в состав ядра С. После вылета α-частицы ядро С переходит в ядро Be^{8*}. Л. Г.

6063. Взаимодействие протонов с тритием и возбужденное состояние He^4. Власов Н. А., Калинин С. П., Оглоблин А. А., Самойлов Л. Н., Сидоров В. А., Чуев В. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 6, 639—650

Описаны опыты по исследованию р-ций T (pn) He^3 и T $(p\gamma)$ He^4 в интервале энергий протонов до 7 *Мэв*. Энергия протонов в пучке, выведенном из камеры циклотрона, изменялась путем торможения в Pb-фильтрах. Детекторами нейтронов служили «всеволновый» счетчик и урановая камера, детектором γ-лучей — сцинтилляционный счетчик с кристаллом NaJ(Tl). Кривая $\sigma(E_p)$ для первой р-ции имеет максимум при E_p 3 *Мэв*. Для второй р-ции сечение монотонно растет во всем интервале энергий. Исследованы также угловые распределения нейтронов и γ-лучей. Обсуждаются характеристики возбужденного состояния He^4. Р. Ф.

6064. γ-Излучение в реакции $Al^{27}(p,\gamma)Si^{28}$. Раттерглен, Грант, Флак, Дьючарс [γ Radiation from the reaction $^{27}Al\ (p,\gamma)^{28}Si$. Rutherglen J. G., Grant P. J., Flack F. C., Deuchars W. M.], Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 2, 101—110 (англ.)

При помощи сцинтилляционного спектрометра изучался спектр γ-излучения, испускаемого при резонансном захвате алюминием протонов с E_p 404, 503, 630, 652 и 677 *кэв*. Для ряда линий γ-спектра измерено угловое распределение γ-квантов по отношению к направлению падающего пучка протонов. В качестве мишени использовался чистый алюминий, нанесенный путем испарения на латунную подложку. Потери энергии протонами в алюминиевой мишени составляли 15 *кэв*. Ток протонов равнялся 70 *мка*. Излучение детектировалось при помощи кристалла NaJ(Tl). Импульсы, соответствующие γ-квантам различной энергии, измерялись пятиканальным амплитудным селектором. Спектрометр калибровался γ-квантами, испускаемыми ThC″ (2,62 *Мэв*) и в р-циях $F^{19}(p,\alpha)O^{16*}$ (6,13 *Мэв*), $B^{11}(p,\gamma)C^{12}$ (4,45 и 11,8 *Мэв*) и $C^{13}(p,\gamma)N^{14}$ (8,06 *Мэв*). Полученное в работе значение $Q = 11{,}63 \pm 0{,}1$ *Мэв* для р-ции $Al^{27}(p,\gamma)Si^{28}$ находится в хорошем согласии с величиной, вычисленной по значениям масс ядер в работе Ли (Li C. W., Phys. Rev., 1952, **88**, 1038). При измерении углового распределения γ-квантов кроме детектора, регистрировавшего γ-кванты, вылетавшие под различными углами к направлению коллимированного пучка протонов, использовался также неподвижный счетчик с NaJ(Tl) для измерения интенсивности падающего пучка протонов. Приведены кривые углового распределения $W(\theta)$ для нескольких γ-линий при различных значениях E_p. Для $h\nu = 12$ *Мэв* при E_p 503 *кэв* $W(\theta) = 1$ (т. е. угловое распределение изотропно); для $h\nu = 10{,}4$ *Мэв* при E_p 503, 630, 652 и 677 *кэв* $W(\theta)$ соответственно имеет вид: 1; 1—0,11 $\cos^2\theta$; 1—0,48 $\cos^2\theta$; 1; для $h\nu = 7{,}5$ *Мэв* при E_p 404, 630 и 652 *кэв* $W(\theta)$ соответственно равно $1 + 0{,}31\cos^2\theta$, $1 + 0{,}10\cos^2\theta$; 1—0,11 $\cos^2\theta$ и для $h\nu = 1{,}8$ *Мэв* при E_p 630 *кэв* $W(\theta) = 1 + 0{,}13\cos^2\theta$. Из работы Ратерглена и Смита (РЖФиз, 1954, 4712) известно, что α-частицы испускаются при E_p 503 и 630 *кэв* и не испускаются при E_p 404, 652 и 677 *кэв*. Совокупность данных об испускании α-частиц, данных о характере углового распределения, сравнительной интенсивности γ-линий и данных о β-распаде Al^{28} позволяет приписать определенные значения спина и четности возбужденным уровням S^{28}. И. Л.

6065. Расщепления ядер, вызванные протонами с энергией 50—125 *Мэв*. Н. Ходжсон (Nuclear disintegrations caused by 50—125 Mev protons: II. Hodgson P. E.), Philos. Mag., 1954, **45**, 7 ser., № 361, 190—201 (англ.)

Предлагается метод, позволяющий при интерпретации экспериментов автора (Сообщение I РЖХим, 1954, 40841) определить тип распадающегося ядра эмульсии: легкое (C, N, O) или тяжелое (Ag, Br). При малых энергиях отличить след ядра отдачи от следа α-частицы по плотности ионизации нельзя. Ядра отдачи имеют характерное распределение по пробегам в эмульсии с острым максимумом ~ 4 μ. Почти все α-частицы при распаде умеренно возбужденных ядер Ag и Br имеют $E_\alpha > 9$ *Мэв*. Звезды, в которых имеются несколько следов α-частиц с $E_\alpha < 9$ *Мэв*, предлагается относить к распаду легких элементов. Предлагается не учитывать при изучении распределения звезд по числу лучей. Описанный метод очень надежен для звезд с четырьмя и более лучами и совершенно не надежен для звезд, имеющих один протонный след. Все три метода во многом дополняют друг друга. Метод автора является наименее трудоемким. Б. К.

6066. Рождение трития и нейтронов при рассеянии протонов с E 2,2 *Бэв* на N и O. Файрман, Роуленд (Tritium and Neutron production by 2.2-Bev protons on nitrogen and oxygen. Fireman E. L., Rowland F. S.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 3, 780—782 (англ.)

Сечения образования трития при рассеянии протонов с E 2,2 *Бэв* на N и O равны 28 ± 4 и 33 ± 4 *мбарн* соответственно. Сечения рождения нейтронов для N и O равны 1000 ± 400 *мбарн* и 650 ± 250 *мбарн* соответственно. Отсюда следует, что первичные космич. лучи порождают 0,05 тритона на 1 *см*^{2} *сек* и 1—2 нейтрона на 1 *см*^{2} *сек* при ядерном взаимодействии с атмосферой. Р. Ф.

6067. Угловое распределение протонов из реакции $Na^{23}(d, p)Na^{24}$. Шапиро [Angular distribution of protons from the reaction $Na^{23}(d,p)Na^{24}$. Shapiro Philip], Phys. Rev., 1954, **93**, № 2, 290—294 (англ.)

Изучались угловые распределения протонов из р-ции $Na^{23}(d, p)Na^{24}$. Тонкая мишень из Na, который наносился на Ag-фольгу толщиной 25 μ испарением в вакууме, облучалась дейтронами с E 3 *Мэв*. Протоны регистрировались пропорциональным счетчиком, который помещался под углами 10—108° к направлению пучка дейтронов. Монитором служил другой счетчик протонов, расположенный под некоторым фиксированным углом к пучку. Для разделения различных энергетич. групп протонов измерялся их пробег в Al. Были обнаружены 3 группы протонов, энергии которых согласуются с более точными измерениями Спердуто и Бьюкнера (Sperduto A., Buechner W. W., Phys. Rev., 1952, **88**, 574), наблюдавшими 4 группы протонов. Результаты сравниваются с кривыми, вычисленными на основании теории Батлера (Butler S. T., Proc. Roy. Soc., 1951, **A208**, 559) для углового распределения протонов из (d, p)-реакции. Максимум углового распределения протонов, соответствующих образованию ядра Na^{24} в основном состоянии, лежит между максимумами теоретич. кривых для $l_n = 1$ и $l_n = 2$, а ширина эксперим. кривой заметно больше ширины теоретич. кривых. Автор считает, что в данном случае $l_n = 2$, поскольку только значения $2 \leqslant l_n \leqslant 6$ согласуются с известными спинами ядер Na^{23} и Na^{24} в основном состоянии. Автор считает наиболее вероятным, что один из уровней ядра Na^{24}, образующегося при захвате нейтрона, имеет $l_n = 0$, а другой $l_n = 2$. Так как оба уровня должны быть четными, возможными значениями спина одного уровня может быть 1 или 2, а другого 1, 2, 3 или 4. Угловое распределение протонов, соответствующих уровню 1,341 *Мэв*, хорошо описывается теоретич. кривой для $l_n = 0$. Следовательно, этот уровень четный и имеет спин 1 или 2. Такой результат согласуется с моделью оболочек. Все эксперим. кривые лежат выше теоретич. для больших углов. Это может объясняться тем, что часть процессов идет через промежуточное ядро, а также тем, что в р-ции срыва участвуют большие l_n, в данном случае не учитываемые. Б. Р.

6068. Угловое распределение и выход в реакции $N^{14}(d,p)N^{15}$. Йонгериус, Валкс, Эндт [Angular distributions and yield of the reaction $^{14}N(d,p)^{15}N$. Jongerius H. M., Valckx F. P. G., Endt P. M.], Physica, 1954, **20**, № 1, 29—35 (англ.)

Исследовано угловое распределение продуктов р-ции $N^{14}(d, p)N^{15}$, соответствующих переходу в основное состояние N^{15}. Группы протонов, возникающие при переходе на возбужденный уровень — дублет 5,3 *Мэв* — были неразрешимы, а при переходе на более высокие уровни маскировались протонами из р-ций на загрязнениях мишени. Методика эксперимента и применявшаяся аппаратура (толстослойные эмульсии) описаны ранее (Endt, De Jong, Bogaardt, Koudijs, Physica, 1952, **18**, 339). Использована тонкая мишень, получавшаяся при бомбардировке Al-фольги толщиной 15μ в течение 3 час. ионами азота, ускоренными в каскадном генераторе до 200 *кэв* (при токе 50μ*а*). Мишень облучалась дейтронами с E 400, 500 и 600 *кэв*. Для каждого углового распределения было сосчитано ~15 000 следов. Измерения пробегов для протонов, прошедших после мишени слой Al толщиной 132μ (подложка и поглотитель), показали присутствие трех легко разделившихся групп протонов из р-ций $N^{15}(d, p)N^{15}$, $C^{13}(d, p)C^{14}$ и на малых углах $D(d, p)T$. Результаты, исправленные на потерю энергии в подложке и поглотителе, оказались в полном согласии с величинами, вычисленными из известных значений энергий р-ций. Измерения углового распределения в р-ции $N^{14}(d, p)N^{15}$ показали удовлетворительное согласие с теорией срыва для $l_n = 1$ в форме, предложенной Бхатиа (Bhatia и др., Philos. Mag., 1952, **43**, 485), для радиуса ядра $R = (6{,}65 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-13}$ *см*. В соответствии с теорией находятся положения минимумов на кривой, однако большая интенсивность в минимумах говорит о наличии промежуточного ядра. Измерены абс. дифференциальное сечение р-ции $N^{14}(d, p)N^{15}$ для энергии дейтронов 0,475 *Мэв* и зависимость дифференциального сечения ($\theta = 0°$ по отношению к пучку дейтронов) от энергии дейтронов. Мишенью служила однородная найлоновая пленка 50μ *г*/*см*^{2}, заключенная между фольгой Al (15μ) и тонким напыленным слоем Al (15μ *г*/*см*^{2}), предотвращавшим испарение азота из мишени. Для регистрации протонов использовался сцинтилляционный спектрометр с тонким кристаллом NaJ (Tl). Вычисленное значение полного сечения при E_d 0,475 *Мэв* равно $0{,}19 \pm 0{,}06$ *мбарн*. Т. С.

6069. О реакции $Ne^{20}(d, p)Ne^{21}$. Городецкий, Мюллер, Пор [Sur la réaction $Ne^{20}(d, p)Ne^{21}$. Gorodetzky Serge, Muller Théo, Port Marcel], C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 17, 1704—1707 (франц.)

Изучалась р-ция $Ne^{20}(d, p)Ne^{21}$ при E_d 0,75—1,2 *Мэв*. Толщина газовой мишени составляла 13 *кэв*. Протоны детектировались при помощи пропорциональных счетчиков. Напряжение на счетчиках устанавливалось таким, чтобы детектировались лишь те протоны, пробеги которых заканчивались у задней стенки счетчика импульсы (в этом случае максимальны). Энергия протонов оценивалась по толщине поглотителя между мишенью и счетчиком. Обнаружен новый возбужденный уровень Ne^{21} с E 3,73 *Мэв*. Максимум на кривой возбуждения протонов, испускаемых на основной и первый возбужденный уровни, указывает на существование у составного ядра Na^{22} резонансного уровня с E 12 *Мэв*. И. Л.

6070. Реакция $B^{11}(d, n)C^{12}$. Уорд, Грант (The reaction $^{11}B(d, n)^{12}C$. Ward A., Grant P. J.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 7, 637—643 (англ.)

Исследованы угловые распределения групп нейтронов, образующихся в р-ции $B^{11}(d, n)C^{12}$, соответствующих образованию C^{12} в основном и первом возбужденных состояниях, при E_d 600 *кэв*. Нейтроны регистрировались с помощью сцинтилляционного счетчика, импульсы фотоумножителя анализировались 100-канальным анализатором. Эксперим. данные сравнивались с результатами теорий р-ции срыва и процесса образования промежуточного ядра. Р-ция срыва, повидимому, играет существенную роль даже при низких E_d для группы нейтронов, соответствующих образованию C^{12} в основном состоянии; для нейтронов, соответствующих образованию C^{12} в возбужденном состоянии, эта интерпретация менее удовлетворительна Р. Ф.

6071. Изучение реакций $H^3 + He^3$. Мок (A study of the $H^3 + He^3$ reactions. Moak C. D.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 2, 383—388 (англ.)

Изучались три р-ции, имеющие место при бомбардировке H^3 ядрами He^3, $H^3 + He^3 \rightarrow Li^{6*} \rightarrow He^4 + H^2 + 14{,}31$ *Мэв* (1) $H^3 + He^3 \rightarrow He^4 + H^1 + n + 12{,}08$ *Мэв*. (2) $H^3 + He^3 \rightarrow He^{5*} + H^1 + O$ (3). Двукратно ионизованные ионы He^3 ускорялись в ускорителе Кокрофта — Уолтона до энергий 800 *кэв*. Мишенью служит тритий, адсорбированный в цирконии. Исследуя спектр заряженных частиц и используя точные значения масс, авторы находят энергию, выделяющуюся при распаде He^5 на нейтрон и α-частицу, равную $0{,}97 \pm 0{,}07$ *Мэв*. Измеренный спектр протонов р-ции (2) имеет равномерное распределение по энергиям, что противоречит расчетам, основанным на обычных представлениях статистич. механики, предполагающих постоянство плотности в фазовом пространстве. Авторы нашли относительные интенсивности р-ций (1), (2) и (3), равные соответственно $43 \pm 2{,}51 \pm 2$ и $6 \pm 2\%$. В пределах эксперим. ошибок относительные интенсивности не изменяются при изменении энергии бомбардирующих частиц от 225 до 600 *кэв*. Угловое распределение дейтронов в р-ции (1) оказалось почти изотропным в системе центра инерции. Если предположить, что угловое распределение может быть записано в форме $1 + a\cos^2\theta$, то $|a| < 0{,}1$. Для калибровки в этих измерениях использовалась р-ция $H^2(He^3, \alpha)H^1$, в которой протоны вылетают изотропно. Изотропия дейтронов не исключает интерференции *s*- и *p*-волн, так как последнее взаимодействие может идти через уровень ядра Li^6 с $I = 0$. Измерена зависимость полного сечения взаимодействия $H^3 + He^3$ в зависимости от энергии в пределах 100—800 *кэв*. Ход сечения не обнаруживает резонансов, и, повидимому, взаимодействие имеет характер, аналогичный *d*—*d*-р-ции. Б. А.

6072. Ослабление гамма-лучей. Часть I. Основные процессы. Фано (Gamma-ray attenuation. Part I. Basic processes. Fano U.), Nucleonics, 1953, **11**, № 8, 8—12 (англ.)

Рассматриваются основные процессы взаимодействия γ-лучей с в-вом. Различают: 1) действие γ-лучей на атомные электроны, 2) действие γ-лучей на нуклоны, 3) взаимодействие γ-лучей с электрич. полем электронов и ядер, 4) взаимодействие γ-лучей с мезонным полем нуклонов. В результате этих процессов может произойти: А) полное поглощение — энергия γ-квантов целиком передается в-ву, Б) рассеяние с изменением лишь направления распространения γ-квантов (когерентное рассеяние), В) рассеяние с изменением направления распространения, сопровождающееся частичной передачей энергии γ-кванта электрону или нуклону (некогерентное рассеяние). В области до 10 *Мэв* наибольшее значение имеют: 1А) фотоэлектрич. поглощение, 1В) некогерентное рассеяние электронной оболочкой (комптон-эффект), 3А) образование пар (выше 1,022 *Мэв*). Когерентное рассеяние электронной оболочкой (1Б) заметнее при малых углах и высоких Z; при $E > 0{,}1$ *Мэв* сечение (1Б) на один-два порядка ниже сечения (1Б). Процессы (2А), (2Б) и (3Б) — ядерный фотоэффект, упругое рассеяние ядрами и упругое рассеяние электрич. полем трудно детектируемы. Мезонные процессы заметны для $E > 150$ *Мэв*. Суммарное ослабление γ-лучей определяется совокупностью перечисленных процессов, а передача энергии γ-лучей в-ву — коэфф. поглощения энергии $\mu_{эн}$: $\mu_{эн} = f_ф \mu_ф + f_{рас} \mu_{рас} + f_{пар} \mu_{пар}$, где $\mu_ф$, $\mu_{рас}$ и $\mu_{пар}$ — массовые коэфф. поглощения для фотоэффекта, рассеяния и образования пар, а $f_ф$, $f_{рас}$ и $f_{пар}$ — часть энергии γ-квантов, передаваемая в-ву при этих процессах. Приводятся значения $\mu_{эн}$ и μ для воды, алюминия, железа и свинца в области энергий 0,1—10 *Мэв*. К. А.

6073. Ослабление гамма-лучей. Часть II. Анализ проницаемости. Фано (Gamma-ray attenuation. Part II. Analysis of penetration. Fano U.), Nucleonics, 1953, **11**, № 9, 55—61 (англ.)

Рассматривается ослабление широкого пучка γ-лучей. Расчет интенсивности излучения производится по соотношению $I = F\exp(-\mu_0 x)$, где x — толщина поглощающего слоя, μ_0 — коэфф. ослабления первичных лучей для узкого пучка и F — отношение полного потока γ-лучей к потоку первичных γ-лучей. Величина F может быть названа «фактором возрастания». Значение F определяется добавлением к первичному излучению части возникающих в поглощающем слое рассеянных лучей. Различаются случаи $E_0 > E_m$ и $E_0 < E_m$, где E_0 — энергия фотонов первичного излучения и E_m — энергия фотонов, соответствующая минимуму коэфф. ослабления γ-лучей в поглощающем в-ве. Если $E_0 < E_m$, то для плоского коллимированного источника, испускающего параллельный пучок лучей, $F = x^k$; для плоского изотропного источника $F = x^{k-1}$. При $E_0 > E_m$ расчет интенсивности γ-лучей производится по ф-лам: плоский параллельный пучок и плоский изотропный источник, соответственно: $x^{-1/2}\exp[-\mu_m x + H(\mu_m x)^{1/2}]$ и $x^{-1/2}\exp[-\mu_m x + H(\mu_m x)^{1/2}]$, где μ_m — миним. значение коэфф. ослабления, соответствующее E_m. Величины H и K — постоянные. В статье даны таблицы численных значений величин μ_m, H, K, F. К. А.

6074. γ-Лучи, рентгеновские лучи и тормозное излучение от источников Tu^{170}. Линден, Старфельт (Gamma-rays, X-rays and bremsstrahlung from Tm^{170} sources. Lidén K., Starfelt N.), Arkiv fys., 1954, **7**, № 1—2, 109—116 (англ.)

При помощи сцинтилляционного спектрометра исследовалось электромагнитное излучение тонкого источника Tu^{170}, помещенного между пластинками Tu_2O_3 различной толщины. Эксперим. результаты применены для вычисления относительной интенсивности γ-излучения, рентгеновского и тормозного излучений от однородно активированных источников Tu^{170}. Вычисленное распределение излучения от источника Tu^{170} толщиной 1,0 *г/см²* хорошо согласуется с экспериментальным. Для источника Tu^{170} толщиной 150 *мг/см²* интенсивность внешнего непрерывного тормозного излучения, возбуждаемого β-частицами в источнике, доходит до 29% полной интенсивности. Источник толщиной 1,0 *г/см²* имеет следующий спектральный состав излучения: γ-излучение 84 *кэв* 10%, рентгеновское K-излучение Tu + Yb 47% и тормозное излучение 43%. Р. Ф.

6075. Определение времени пролета 14,1-*Мэв* нейтронов. Уорд (Time of flight of 14,.1-Mev neutrons. Ward A.), Nature, 1954, **173**, № 4408, 771—772 (англ.)

Описание метода, совмещающего хорошую разрешающую способность с достаточно высокой эффективностью регистрации. И. В.

См. также: Элементар. частицы, атомное ядро 8677. Ядерная аппаратура 7200, 7204. Радиоактивные изотопы 6340, 6342, 6413, 6414, 6417, 6419

АТОМ

6076. Влияние конфигурационного взаимодействия на теоретические значения поляризуемости гелия. Абботт, Болтон (The influence of configurational interaction on the theoretical values of the

polarizability of helium. Abbott J. A., Bolton H. C.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A221**, № 1144, 135—141 (англ.)

Произведены расчеты поляризуемости α атома гелия вариационным методом теории возмущений. Как известно, поправка первого приближения Ψ_1 к невозмущенной волновой функции Ψ_0 определяется требованием минимума поправки второго приближения E_2 энергии. В случае, когда поправка первого приближения $E_1 = 0$, $E_2 = \int \Psi_1^* (H_0 - E_0) \Psi_1 \, d\tau + 2 \int \Psi_0^* H_1 \psi_2 \, d\tau$ (1), где H_1 — оператор возмущения. При рассмотрении внешнего однородного электрич. поля напряженностью F в направлении q как возмущения имеем $H_1 = eFQ = eF \Sigma q_i$, $E_2 = -(\alpha/2) F^2$. В качестве Ψ_0 авторы использовали различные варианты аналитич. волновых функций, найденные ранее в многоконфигурационном приближении (Taylor G. R., Parr. R. G. Proc: Nat. Acad. Sci., Wash., 1952, **38**, 154), $A1$ $(1s)^2$; $C1$ $(1s\,1s')^2$; $C2$ $(1s\,1s')^2 + (2p)^2$; $C3$ $(1s\,1s')^2 + (2p)^2 + (3d)^2$; $C4$ $(1s\,1s')^2 + (2p)^2 + (3d)^2 + (4f)^2$. Конфигурация $(1s\,1s')^2$ соответствует волновой функции, составленной из двух водородоподобных функций с различными значениями эффективного заряда ядра Z_1 и Z_1'. Поправка первого приближения Ψ_1 к волновой функции выбиралась в одной из двух форм: $\Psi_1 = \lambda Q \Psi_0 = \lambda Q \Sigma c_s \Phi_s$ или $\Psi_1 = Q \Sigma \lambda_s \Phi_s$ (2). При этом в ф-ле (1) наряду с вариацией параметров λ_s авторы производили также варьирование параметров Z_s, входящих в волновые функции Φ_s различных конфигураций и обозначаемых через Y_s. Вариация Y_s улучшает результаты теоретич. расчета α. Предварительный расчет для водорода показал, что это улучшение уменьшает расхождение с опытом от 10 до 0,5%. Из различных вариантов волновых функций для Ψ_0 и Ψ_1 для гелия авторы выбирают как сравнительно простой и достаточно точный вариант $C2$ и ф-лу (2) с двумя параметрами. Численные данные таковы: $Z_1 = 1{,}19$, $Z_1' = 2{,}18365$, $Z_2 = 4{,}9504$, $Y_1 = 0{,}85$, $Y_1' = 1{,}95$, $Y_2 = 3{,}6$, $\lambda_1 = -0{,}355\, 2a_0/e$, $\lambda_2 = +0{,}0418\, 2a_0/e$. Теоретич. значение поляризуемости $\alpha = 0{,}199$ отличается от опытного $\alpha = 0{,}206$ на 3,4%. Авторы полагают, что разработанная ими на примере гелия методика расчета поляризуемости является достаточно общей и удобной в применении к другим атомным системам. М. В.

6077. Вычисление матричных элементов тормозного фактора с водородными собственными функциями. Эльверт (Berechnung der Matrixelemente des Retardierungsfaktors mit Wasserstoffeigenfunktionen. Elwert Gerhard), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 5, 361—365 (нем.)

Вычислены матричные элементы тормозного фактора $\varepsilon^{n_1 n_2 m}_{n_0 n_0 | n_{01} n_{02} m} = \int e^{iqx} \Psi^*_{n_0 n_{01} n_{02} m} \Psi^*_{n n_1 n_2 m} \, d\tau$ с водородными собственными функциями в параболич. системе координат для любых значений квантовых чисел исходного и конечного состояний. Использован метод преобразования Лапласа, аналогичный примененному ранее (Kallmann H., Päsler M., Z. Phys., 1950, **128**, 347). Полученные результаты применены для вычисления функций возбуждения. Т. Р.

6078. Массовые поправки к сверхтонкой структуре в водороде. Ньюком, Салпетер (Mass corrections to the hyperfine structure in hydrogen. Newcomb W. A., Salpeter E. E.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 4, 1146—1158 (англ.)

Сверхтонкая структура S-состояния водорода вычисляется методом, использованным ранее (Salpeter E. E., Phys. Rev., 1952, **87**, 328). Поправка к ф-ле сверхтонкой структуры Ферми находится по уравнению Сальпетера—Бете. При вычислении поправки учитываются аномальный магнитный момент точечного ядра. В поправках ограничивались 1 степенью в разложении по $\alpha m/M$. Массовые поправки подсчитывались по диаграммам, соответствующим двойным взаимодействиям протона с электроном через пары поперечных фотонов или с помощью одного поперечного фотона и мгновенного кулоновского взаимодействия. Показано, что поправки, связанные с аномальным магнитным моментом, расходятся логарифмически. Для устранения расходимости в выражение взаимодействия вводятся обрезающие множители. Члены, вносящие основной вклад в массовые поправки к сверхтонкой структуре, даются выражениями типа: $\Delta E = C\,(\alpha m/M) \times \times \lg(M/m)\,(c.\ m.\ c)$, где C — постоянная порядка 1, а $(c.m.c)$ — выражение сверхтонкой структуры Ферми. Относительная массовая поправка дается выражением $F = (1{,}86 \cdot 10^{-6}) + (3.26 \cdot 10^{-6}) \lg(2k_0/M)$, где k_0 — обрезающий импульс. Сравнение теоретич. значений тонкой структуры с эксперим. данными дает хорошие результаты. Показано, что основные массовые поправки, включающие $\lg(M/m)$, могут быть получены при помощи нековариантной трехмерной теории возмущения. Г. С.

6079. Рассеяние электронов ядрами и изотопическое смещение. Бодмер (Nuclear scattering of electrons and isotope shift. Bodmer A. R.), Proc. Phys. Soc., 1953, **A66**, № 11, 1041—1058 (англ.)

Рассматривается влияние конечных размеров ядра на упругое рассеяние электронов с энергиями от 5 до 50 *Мэв*. Фазы рассеяния записываются в виде суммы кулоновской (точечное ядро), и поправки: $\eta_{lk} = \eta^c_{k,R} + \delta_k$, где $k = F(j + 1/2)$ для $j = e \pm 1/2$ соответственно. Радиальные волновые функции записываются в виде комбинации регулярных и нерегулярных решений в кулоновском поле: $f_k(r) = C_1 f^c_{k,R} + C_2 f^c_{k,I}$; $g_k(r) = C_1 g^c_{k,R} + C_2 g^c_{k,I}$ (1). Отклонение от кулоновского поля в ядерной среде определяется отношением $K_k = f_k/g_k$, для которого автор получает дифференциальное ур-ние типа Риккати [с помощью (1) и ур-ний движения]. Это ур-ние сводится к интегральному [с граничными условиями при $\xi = r/(h/mc) \to 0$]: $K_k(\xi) = \xi^{2k} \int_0^\xi \{(u - \varepsilon + 1) + (U - \varepsilon - 1) K_k^2\} \xi'^{-2k} \, d\xi'$, которое решается методом итераций, начиная с $K_k = 0$. Процесс итераций в сущности разлагает K_k в ряд по степеням αZ и $\varepsilon\xi_0$ ($\varepsilon = E/mc^2$). Этот ряд перестает сходиться при $E > 50$ *Мэв*. Для энергии до 50 *Мэв* достаточно ограничиться второй итерацией и первыми фазами: $s_{1/2}$, $p_{1/2}$ ($E < 35$ *Мэв*), $p_{3/2}$, $d_{3/2}$ (критерием является неравенство $l < r_0/\lambda$, λ — длина волны электрона, r_0 — размеры ядра). Поправки к фазам определяются интегралами $\int_0^\infty \rho r^{-2k+2} \, dr$ (для $s_{1/2}$, $p_{1/2}$ $k = -1$, для $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $k = -2$), так что, например, s-фаза определяет лишь радиус ядра. Метод подробно иллюстрируется на конкретном примере распределения плотности ядра: $\rho = [(n+1)/4\pi] \times \times [(Ze/r_0^3)(r/r_0)^{n-2} (r < r_0)]$; $\rho = 0$ $(r > r_0)$. При изменении n от -1 до ∞ получаются различные типы распределения заряда: $n = -1$ — сферическое, $n = 2$ однородное, $n = \infty$ — поверхностное. Для сравнения различных распределений достаточно ограничиться первой итерацией. Отношение радиусов эквивалентных (дающих одинаковую s-фазу) поверхностного (s) и однородного (c) распределения равно $r_s/r_c = (3/5)^{1/2}$. Для позитронов с рассматриваемыми энергиями вторая итерация играет значительно меньшую роль, чем для

электронов. При расчете изотопич. смещения рассматривались только s-электроны, причем пренебрегалась их энергия связи ($\varepsilon = 1$). Процедура итераций дает разложение по степеням $Z\alpha$. Для всех элементов достаточно второй итерации. Сравнение показывает, что уже первая итерация дает результаты лучшие, чем теория возмущений. А. З.

6080. Диаграмма периодической системы потенциалов ионизации атомов. Диброва А. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 10—11

Приведена часть полной диаграммы периодич. системы потенциалов ионизации атомов, содержащая изоэлектронные ряды VI и начала VII периодов. Диаграмма построена по ур-нию $\overline{J}_{(z)} = J_{(z)}/z = A(Z-a)$, выведенному автором ранее (Ж. эксперим. и теор. физики, 1938, **7**, № 8, 805), где $\overline{J}_{(z)}$ — средний потенциал ионизации, рассчитанный на единицу заряда, $J_{(z)}$ — потенциал ионизации z-го порядка, A — константа, функция главного квантового числа уровня, Z — порядковый номер, a — константа экранирования. Указано, что полная диаграмма средних потенциалов ионизации позволяет сделать ряд выводов об энергетич. соотношениях в электронных оболочках атомов и ионов. А. С.

6081. Энергетические уровни 7 s, 6 d, 5 f элементов 90—100. Бедряг (Nivelele de energie 7 s, 6d, 5f pentru elementele 90—100. Bedreag C. G.), Studii i cercetări stiint. Acad. RPR Fil. Jasi, 1954, **5**, № 1-2, 87—94 (рум.; резюме русс., франц.)

Ранее (Studii şi cercetări fiz, III, 1952) автором были вычислены энергетич. уровни двадцати тяжелых элементов с порядковыми номерами 80—100. В настоящей работе рассматривается часть этих данных: энергетич. уровни $7s$ $6d$ $5f$ для элементов с порядковыми номерами 90—100. Автор отмечает качественное согласие результатов вычисления с полученными ранее данными (Goudsmit S, Phys. Rev., 1933, **43**, 49). Графич. изображение рассматриваемых в работе данных показало, что для Th^{2+} спектральные термы $5f$, $6d$ охватывают полностью термы $5f$, $7s$ и затем смешиваются с термами $5f$, $6d$. У элементов после U уровни d и f пересекаются. Затем постепенно уровень f снижается; появляются очень глубокие уровни, соответствующие f электронам, сильно связанным с внутренними оболочками. Эти уровни не участвуют в процессах окисления и восстановления. Автор считает, что элементы 93—100 должны называться уранидами по первому элементу ряда U, аналогично редкие земли — перидами. М. К.

6082. Измерения длин волн в вакууме в ультрафиолетовой области спектра изотопа неона-20. Блэкки, Литтлфилд (Vacuum wave-length measurements in the ultra-violet spectrum of isotope neon-20. Blackie J., Littlefield T. A.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A229**, № 1179, 468—472 (англ.)

С помощью отражательного эшелона, помещенного в вакуум, были измерены $\lambda_{вак}$ для 21 линии спектра Ne^{20}_{10} в области $\lambda\lambda$ 3376—3756 А. Стандартная ошибка составляет менее 0,0001 А. Приведены также соответствующие значения $\lambda_{возд}$ (15°, 760 *мм* рт. ст.). На основании рассмотрения разностей между уровнями подробно обсуждаются полученные результаты. Вместо дисперсионной ф-лы для воздуха Меггерса и Петерса (1918 г.) при расчетах использовалась ф-ла Эдлена. Полученные результаты хорошо ($\Delta_{ср} = 0{,}0001$ А) согласуются с данными Хамфрейса (Humphreys C. J., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1938, **20**, 17) и плохо ($\Delta_{ср} = 0{,}0009$ Å) с данными Бернса и др. (Burns K. и др., J. Opt. Soc. America, 1950, **40**, 339). Поэтому результаты последней работы не могут считаться надежными. В. К.

6083. К вопросу исследования явления спектрального излучения. Павловский Г. (O contribuţie la studiul fenomenului de emisie spectrală. Pavlovschii Gh.), Rev. chim., 1955, **6**, № 5, 219—221 (рум.; резюме русс.)

Интерпретируя взаимодействие между электронами и фотонами на основе закона действия масс и используя представления Планко и Больцмана, автор получил соотношение $(G-E)/G = k^{N_0}$, в котором G — энергия возбуждения источника, равная $h\nu/kT$, E — энергия фотонов, излучаемых электронными осцилляторами; N_0 — полное число атомов в системе. Ур-ние позволяет рассчитывать интенсивность спектрального излучения по числу атомов, введенных в источник возбуждения и наоборот. Для проверки ф-лы измерялась интенсивность спектров излучения атомов натрия и кальция, возбужденных в пламени газовой горелки. Измерения проводились с помощью специально сконструированного прибора, снабженного световыми фильтрами и селеновым фотоэлементом. Установлено хорошее согласие эксперимента с ур-нием. М. К.

6084. Об излучении сплошного спектра при импульсном разряде через капилляр. Вельтнер (Über das Kontinuum bei Stoßentladungen durch Kapillaren. Weitner Klaus), Z. Phys., 1954, **136**, № 5, 631—641 (нем.)

При разряде в капиллярных трубках при больших плотностях тока наблюдается излучение непрерывного спектра. Исследуется вопрос какому газу принадлежит излучение непрерывного спектра — газу, которым наполняется разрядный промежуток, или газу, испаряющемуся со стенок трубки. Спектры фотографировались при давл. 1 *мм* рт. ст. при импульсном возбуждении и при плотностях тока от 20 000 до 52 000 $a/см^2$ в капиллярных трубках из различных материалов. В то время как сплошной спектр при разряде в трубке из стекла (SiO_2) был интенсивным уже при плотности тока в 29 000 $a/см^2$, в трубке из Al_2O_3 он начинал появляться только при 44 000 $a/см^2$. Одновременно с появлением непрерывного спектра наблюдалось излучение линий Si и Al. С увеличением плотности тока непрерывный спектр ослабляется, а линии Si и Al усиливаются. При изменении давл. от 0,3 до 10 *мм* рт. ст. при постоянной плотности тока $j = 20\,000$ $a/см^2$ практически не наблюдается ослабления непрерывного спектра и появления линий Si или Al. На основании этого автор приходит к заключению, что излучение непрерывного спектра принадлежит газу, испаряющемуся со стенок капилляра в момент разряда. Н. П.

6085. Новые измерения продолжительности свечения возбужденных атомов. Арденне М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, **26**, № 3, 362—366

Описана установка для измерения постоянной затухания возбуждения атомов в каналовых лучах (τ). Основная идея эксперимента заключается в следующем: быстро движущиеся атомы (каналовые лучи) возбуждаются при столкновении с газом и попадают в область с хорошим вакуумом, где не могут происходить ни возбуждение, ни помехи процессу свечения. Если известна скорость атомов v и расстояние s от области возбуждения до места, в котором интенсивность свечения пучка уменьшается в e раз, то $\tau = s/v$. Ионы H_3^+ нестабильны и распадаются при столкновении с молекулами газа в области возбуждения, за выходной щелью которой расположены отклоняющие пластины, с разностью потенциалов 4400 $в$, хорошо разделяющие ионный пучек от нейтрального. Непосредственно за областью возбуждения наблюдается характерное для линии H_β голубовато-фиолетовое свечение, интенсивность которого

ослабляется в e раз на пути в 1,7 *см*. Откуда $\tau = 1{,}2 \cdot 10^{-8}$ сек. По результатам измерений Вина $\tau = 1{,}85 \cdot 10^{-8}$ сек., по данным Бете, полученным при помощи квантовомеханич. расчета $\tau = 3{,}65 \cdot 10^{-8}$ сек., по теории лучистого трения классич. электродинамики $\tau = 1{,}04 \cdot 10^{-8}$ сек. Н. Б.

6086. Уширение линий Na I под влиянием межмолекулярного эффекта Штарка. Венигер, Эрман (Élargissement des raies Na I sous l'influence de l'effet Stark intermoléculaire. Weniger Schame, Herman Renée m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 19, 1876—1878 (франц.)

Предварительное сообщение об исследовании влияния межмолекулярных электрич. полей на контур дублета Na I λλ 4979—4983 A (переход $3p - 5d$). Источник — конденсированная искра зажигалась между Na-электродами в атмосфере H_2. По контуру линии H_β определялось «нормальное» поле F_n (в условиях опыта $F_n = 1{,}5 \cdot 10^5$ *в/см*, $T_{эл} = 15\,000°$ K), использовавшееся затем для расчета контура дублета Na I. Расчет производился по Хольтсмарку с учетом влияния электронных ударов. Однако удовлетворительное совпадение эксперим. контура с вычисленным получается только в случае, если положить $F_n = 5 \cdot 10^4$ *в/см* и $T_{эл} = 12\,000°$K, т. е. электронная т-ра, вычисленная по спектру HI, выше вычисленной по спектру NaI. Обсуждаются возможные причины этого расхождения. В. К.

6087. Сверхтонкая структура и ядерные моменты стабильных изотопов брома. Кинг, Джаккарино (Hyperfine structure and nuclear moments of the stable bromine isotopes. King John Gordon, Jaccarino Vincent), Phys. Rev., 1954, **94**, № 6, 1610—1616 (англ.)

Методом магнитного резонанса атомарных пучков исследовалась сверхтонкая структура состояния $^2P_{3/2}$ Br^{79} и Br^{81}. Получены следующие значения для константы a ядерного магнитного дипольного взаимодействия и для константы b ядерного электрич. квадрупольного взаимодействия (в *Мгц*): $a^{79} = 884{,}810 \pm 0{,}003$, $a^{81} = 953{,}770 \pm 0{,}003$, $b^{79} = -384{,}878 \pm 0{,}008$, $b^{81} = -321{,}516 \pm 0{,}008$. По этим данным установлен верхний предел для величины константы C ядерного магнитного октупольного взаимодействия в 0,0001 *Мгц*. Если использовать результаты недавних теоретич. вычислений Стернхеймера и Костера (Sternheimer R., Phys. Rev., 1951, **84**, 244; 1952, **86**, 316; Koster G. F., Phys. Rev., 1952, **86**, 148), то для величины ядерных квадрупольных моментов получаются следующие значения: $Q^{79} = 0{,}33 \pm 0{,}02 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}; $Q^{81} = 0{,}28 \pm 0{,}02 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}. Значения отношений (a^{79}/a^{81}) и (b^{79}/b^{81}) находятся в удовлетворительном согласии со значениями отношений (μ^{79}/μ^{81}) и (eQ^{79}/eQ^{81}), соответственно, полученными ранее другими методами. Приводится методика анализа сложного спектра, объединяющая достоинства метода, в котором резонанс наблюдается в виде небольшого уменьшения интенсивности пучка в результате удаления из пучка атомов, испытавших переход («flop-out» method) с достоинствами метода, в котором резонанс проявляется в виде максимума в результате удаления из пучка всех атомов, не испытавших исследуемого перехода («flop-in» method). Указывается, что знание констант взаимодействия пар изотопов, получаемое при изучении сверхтонкой структуры, приобретает все большее значение, так как позволяет получить сведения относительно основных состояний ядер и относительно структуры ядра, а также в связи с тем, что новые эксперим. методы позволяют выполнить точные определения значений отношений ядерных моментов изотопов. Р. Ф.

6088. Эффект Зеемана электронных и колебательных линий в монокристаллах солей празеодима и неодима. Брохард, Хельвеге (Zeeman-Effekt von Elektronen- und Schwingungslinien in Einkristallen von Praseodym- und Neodymsalzen. Brochard J., Hellwege K. H.), Z. Phys., 1953, **135**, № 5, 620—638 (нем.)

Эффект Зеемана линий поглощения в кристаллах $Pr_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ наблюдался при т-рах жидкого водорода и жидкого гелия. Магнитное поле, напряженностью до 42 000 *гс* располагалось параллельно или перпендикулярно оси тригонального кристалла. Спектры фотографировались с дисперсией 1—3 A/*мм*. При понижении т-ры от 58 до 4,2° K смещение линий незначительно. Полученные расщепления и смещения в магнитном поле согласуются с анализом термов и теоретич. представлениями, развитыми ранее (Hellwege A.-M., K.-H., Phys., 1951, **130**, 549; 1952, **133**, 174; РЖХим, 1954, 49395). Для магнитного поля, параллельного тригональной главной оси кристаллов, приведены волновые числа линий, соответствующие электронным переходам $^3H_4 - {}^3P_{0,1}$ при 4,2 и 20,4° K и различным напряженностям магнитного поля. Линии дают дублетное или квартетное расщепление, причем обычно σ-компоненты расположены с внешней стороны, а π-компоненты с внутренней, однако в некоторых случаях расположение обратное. Рассматривается теория эффекта Зеемана солей празеодима, основанная на следующих предположениях: 1) симметрия электрич. поля кристалла C_{3v}, 2) справедливы схемы термов, данные в цитированных работах, 3) собственные состояния нулевого приближения для иона Pr^{3+} в поле кристалла известно с точностью до некоторой постоянной, 4) возмущение собственных значений иона Pr^{3+} мало по сравнению с расстоянием между компонентами мультиплета. Приведена схема расщепления уровней $^3P_1$, $^3P_0$, $^1D_2$ и $^3H_4$ в магнитном поле, параллельном оси при 20,4° K, а также таблица собственных состояний нулевого приближения возбужденного терма Pr^{3+} при тех же условиях. На основании разобранной теории вычислены ожидаемые расщепления термов, которые согласуются с эксперим. данными в пределах ошибок измерений. Авторами определены также g-факторы, собственные состояния и матричные элементы поля кристалла. Для компоненты $^3P_1$ $g = 1{,}17$ вместо $g = 1{,}5$ для чистой рессель — саундерсовской связи, для компоненты $^1D_2$ $g = 1{,}26$, вместо $g = 1{,}00$. Следовательно, рессель — саундерсовская связь в данном случае не имеет места. Для случая магнитного поля, перпендикулярного оси кристалла, линейный эффект Зеемана в PrMg-нитрате не наблюдается, что согласуется с теорией. Смещение саттелитов в магнитном поле происходит в одних случаях параллельно соответствующей Зеемановской компоненте, в других случаях — непараллельно, что соответствует несимметричному положению сателлитов по отношению к центральной линии. Эффект Зеемана колебательных линий создает неразрешимый континуум линий, в котором невозможно измерить расщепление линий. Авторами исследовался также эффект Зеемана в $Nd_2Zn_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ при 20,4° K. В случае магнитного поля, расположенного параллельно оси кристалла, наблюдается значительное расщепление линий группы II в виде квартета, компоненты которого попарно совпадают. Линии группы 1 слабо расщеплены. При перпендикулярном расположении поля наблюдается обратная закономерность. О. Ю.

6089. Квадрупольный момент Au^{197}. Зименс (Das Quadrupolmoment des Goldkerns $_{79}Au^{197}$. Siemens Winrich V.), Ann. Physik, 1953, **13**, № 1-5, 158—164 (нем.)

Исследована сверхтонкая структура трех линий Au с помощью интерферометра Фабри — Перо. Оптич. спектр Au возбуждался в охлаждаемом жидким воз-

духом полом катоде, выложенном изнутри золотой фольгой. Фотометрич. кривая сверхтонкой структуры основной анализируемой линии (6278 А) разложена на 6 составляющих компонент в предположении, что отклонения от правила интервалов для терма $5\,d^9 6s^{22}D_{3/2}$ объясняются наличием квадрупольного момента, так как возмущение от других термов, по мнению автора, в данном случае не имеет места. Измеренная структура линии 6278 А может быть объяснена при указанных выше предположениях, лишь, если положить коэфф. B расщепления терма $^2D_{3/2}$ равным $(30\pm2)\cdot10^{-3}$ *см*$^{-1}$. Коэфф. A соответственно найден равным $+(7{,}0\pm0{,}7)\cdot10^{-3}$ *см*$^{-1}$. Вычисление квадрупольного момента проводится по ф-лам Гаудсмита — Ферми — Сегре, причем используются опубликованные значения коэф. A для соответствующих D-термов в спектрах Hg II и Tl III, а также значение фактора g_1, измеренное методом ядерного резонанса. Вычисленное значение квадрупольного момента равно $Q(\mathrm{Au}) = +(0{,}56\pm0{,}1)\cdot10^{-24}$ *см*^{2}. Магнитный момент $\mu = (0{,}14\pm0{,}02)$ ядерных магнетонов. Н. К.

6090. Ядерный спин Pu^{239}. Берг, Клинкенберг, Реньо (Nuclear spin of $^{239}_{91}$Pu. Berg Martha van den, Klinkenberg P. F. A., Regnaut Pierre), Physica, 1954, **20**, № 1, 37—38 (англ.)

Изучена сверхтонкая структура спектра Pu I в области 6500—4000 А (эталоны Фабри — Перо толщиной 19 и 28 *мм*). 28 линий имеют дублетное строение; в большинстве случаев интенсивности компонент дублета примерно равны. Поскольку образец содержит практически лишь один изотоп Pu^{239}, авторы считают, что структура обусловлена магнитным взаимодействием. В этом случае ядерный спин I (Pu^{239}) = $^1/_2$. Магнитный момент ядра не определен, так как неизвестны электронные конфигурации атомных уровней. Полученный результат обсужден с точки зрения ядерной модели оболочек; предсказан отрицательный знак магнитного момента. Р. Ф.

См. также: 5973, 6023, 6346

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

6091. Вариационный принцип для собственных функций. Биденхарн, Блатт (A variation principle for eigenfunctions. Biedenharn L. C., Blatt J. M.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 1, 230—232 (англ.)

Путем расширения обычного вариационного принципа Рэлея — Ритца для собственных значений получен вариационный принцип для самих собственных функций. Рассматривается невырожденная задача о собственных значениях $H\psi = \lambda\psi$, где H — эрмитовский оператор. Пространство является конечномерным. Если задана ортонормированная система пробных функций $\varphi_k = (1+Q)\,\psi_k$, где Q — «малый» линейный оператор, ψ_k — собственные функции H, то оператор Q должен быть антиэрмитовским: $Q + Q^+ = 0$. Из выражения для $(\varphi_k, H\varphi_{k'})$ при $k = k'$ получается обычный вариационный принцип Рэлея — Ритца для собственных значений λ_k, соответствующих собственным функциям ψ_k: $\lambda_k = \omega_k +$ (члены порядка Q^2), где $\omega_k \equiv (\varphi_k, H\varphi_k)$. При $k \neq k'$ из выражения для $(\varphi_k, H\varphi_{k'})$ получается выражение для $(\varphi_k, Q\varphi_{k'})$, с помощью которого находятся собственные функции ψ_k: $\psi_k = \varphi_k - \Sigma_{k'\neq k}[(\varphi_{k'}, H\varphi_k)/(\omega_{k'} - \omega_k)]\,\varphi_{k'} +$ (члены порядка Q^2), где $\omega_{k'} = (\varphi_{k'}, H\varphi_{k'})$. Можно не ограничивать выбор пробных функций условием ортонормированности. Тогда вариационное выражение для ψ_k имеет вид: $\psi_k = \varphi_k \Sigma_{k'\neq k}\{[(\varphi_{k'}, H\varphi_k) - \omega_k(\varphi_{k'}, \varphi_k)]/(\omega_{k'} - \omega_k)\}\,\varphi_{k'}$. Затем рассматривается более общая задача о собственных значениях: $A\psi = \lambda B\psi$, где A и B — эрмитовские операторы, но оператор B не положительно определенный. Задача рассматривается аналогичным образом; сначала для ортонормированных пробных функций φ_k, затем это ограничение снимается. Если φ_k ортонормированы, то $\psi_k = \varphi_k - \Sigma_{k'\neq k}[(\varphi_{k'}, A\varphi_k)/(\omega_{k'} - \omega_k)]\,(\varphi_{k'}, B\varphi_{k'})^{-1}\varphi_{k'}$, если φ_k не ортонормированы, то $\psi_k = |(\varphi_k, B\varphi_k)|^{-1/2}\{\varphi_k - \Sigma_{k'\neq k}[(\varphi_{k'}, A\varphi_k) - \omega_k(\varphi_{k'}, B\varphi_k)]/[(\varphi_{k'}, B\varphi_{k'})(\omega_{k'} - \omega_k)]\,\varphi_{k'}\}$. Рассмотрены также случаи квазивырождения и настоящего вырождения. Р. Ф.

6092. Асимптотический метод для вычисления собственных функций. Хорват (An asymptotical method for the calculation of eigenfunctions. Horváth J. I.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1954, **4**, № 2, 183—186 (англ.)

Предлагается видоизменение вариационного метода Биденхарна и Блатта (реф. 6091), представляющего особый интерес для тех случаев, когда требуется вычислять собственные функции с той же степенью точности, что и собственные значения. Если $\Phi = \Phi_1, \Phi_2, \ldots$ — произвольная полная и ортонормированная системы функций, каждая из которых может быть получена из собственной функции ψ_k ур-ния $H\psi = \lambda\psi$ посредством инфинитезимального преобразования Q: $\Phi_k = \psi_k + \Sigma\, q_{ki}\psi_i$ или $\Phi = (1+Q)\,\psi$ (причем квадратами и произведениями элементов матрицы Q можно пренебречь), то $\psi = (1+Q)^{-1}\Phi = \Phi - Q\Phi + O(Q^2)$. Используя далее условия ортонормированности функций Φ_k и ψ_k, автор получает: $\psi_k = \Phi_k - \Sigma\,[\omega_{ik}/(\omega_i - \omega_k)]\,\Phi_i + O(Q^2)$, где $\omega_{ik} = (\Phi_i, H\Phi_k) + O(Q^2)$, $\omega_j = (\Phi_j, H\Phi_j) + O(Q^2)$, причем предполагается, что операторы H и Q коммутируют. Полученная ф-ла напоминает ф-лу обычной теории возмущений, но имеет другой смысл, ибо Φ_k не есть нулевое приближение, а ω_j не являются собственными значениями. Указан вариационный метод нахождения функций Φ_k. Изложенный метод применим также к случаю, когда собственные значения вырождены. В. У.

6093. Приближенные молекулярные орбиты. III. Состояния $2s\sigma_g$ и $3d\sigma_g$ в молекуле H_2^+. Карсон, Далгарно (Approximate molecular orbitals—III: The $2s\sigma_g$ and $3d\sigma_g$ states of H_2^+. Carson T. R., Dalgarno A.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 7, 569—576 (англ.)

Вариационным методом рассчитаны приближенные электронные волновые функции состояний $2s\sigma_g$ и $3d\sigma_g$ в молекуле H_2^+. Исходя из волновых функций объединенного атома, пробные вариационные функции взяты в виде $\Psi(2s\,\sigma) = (1 - \alpha\lambda R)\exp(-\alpha\lambda R) + q\,\Psi(1s\sigma)$, $\Psi(3d\,\sigma) = \lambda^2R^2\exp(-\alpha'\lambda R)(3\mu^2 - 1) - q'\,\Psi(1s\sigma)$ (λ — эллиптич. координата, μ — гиперболич. координата в сфероидальной системе координат). Вычислены полная электронная энергия и потенциальная энергия электронов в молекуле H_2^+, а также матричные элементы операторов r и ∇ для переходов из рассматриваемых состояний в состояние $1s\sigma$. Вычисления произведены для трех случаев: 1) $\alpha = 1/2$, $\alpha' = 1/3$, $q = q' = 0$; 2) $\alpha = 1/2$, $\alpha' = 1/3$. q и q' определены из условия ортогональности рассматриваемых волновых функций к волновой функции состояния $1s\sigma$, заимствованной из

работы (РЖХим, 1955, 8987); 3) α,α' — переменные, q,q' определены, как в случае 2. Полученные результаты сравнены с точными значениями соответствующих величин, вычисленными с помощью точных волновых функций молекулы H_2^+ (РЖХим, 1955, 33 804). Подчеркивается, что использованное в работе приближение, исходящее из волновых функций объединенного атома, привело к более точным значениям энергии молекулы H_2^+, чем обычное приближение ЛКАО. Сообщение II, РЖХим, 1955, 33805. Т. Р.

6094. Возбужденные электронные состояния молекулы 1,3-бутадиена. Несбет (Excited electronic states of 1,3-butadiene. Nesbet R. K.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1182, 322—330 (англ.)

Вычислены энергии и электронные волновые функции основного состояния (N), синглетных возбужденных состояний ($V_1, V_{23}, V_{23}^*, V_4$) и триплетного возбужденного состояния (T) молекул *цис-* и *транс*-изомеров 1,3-бутадиена. Самосогласованные молекулярные орбиты возбужденных состояний найдены в неэмпирич. π-электронном приближении с помощью модифицированной процедуры, предложенной ранее (Roothaan C. C. J., Revs Mod. Phys., 1951, **23**, 69). Численные значения необходимых интегралов заимствованы из опубликованных ранее теоретич. расчетов (Parr R. G., Mulliken R. S., J. Chem. Phys. 1950, **18**, 1338). Молекулярные орбиты найдены с наложением требования эквивалентности, введенной в предыдущей работе (РЖХим, 1956, 97), и без этого требования. К построенным из найденных молекулярных орбит кодеторам применена теория взаимодействия конфигураций. Расчеты выполнены в различных приближениях. В первом приближении учтены все вклады от взаимодействия конфигураций, являющиеся слишком большими для применения теории возмущений второго порядка (т. е. вклады происходящие от диагонализации близких к вырождению субматриц матрицы взаимодействия конфигураций). Выполнен также точный расчет взаимодействия конфигураций, результаты которого сравнены с результатами приближенного учета взаимодействия конфигураций, основанного на комбинированном методе диагонализации матриц и применения теории возмущений второго порядка, предложенном в предыдущей работе. Расчеты по последнему методу выполнены также с использованием полуэмпирич. численных значений основных интегралов (См. опубликованную ранее работу РЖХим, 1955, 83). Уровни энергии, найденные с помощью этих полуэмпирич. интегралов, хорошо согласуются с наблюдаемыми уровнями, значительно отличающимися от уровней, вычисленных с помощью теоретич. значений интегралов. Полученные численные значения (в *эв* относительно W_{2p}) приведены ниже в следующем порядке: N, T, V_1, V_{23}, V_{23}^*, V_4: *цис*-бутадиен, расчеты с интегралами Парра — Малликена с волновой функцией первого приближения (I) 2,33; 4,56; 10,09; 10,10; 13,77;—; с приближенным учетом конфигурационного взаимодействия (II) 0,37; 3,25; 9,46;—;—;—; с точным учетом (III) 0,00; 2,73; 9,59; 5,74; 12,04; 13,72; *транс*-бутадиен I 2,32; 4,59; 10,53; 10,22; 13,54;—; II 0,40; 3,30; 9,78;—;—;—; III, 0,00; 2,76; 9,91, 5,75; 12,00; 13,78; с интегралами Паризера и Парра 0,00; 3,45; 6,41; 7,69; 7,91; 9,37; опыт 0,00; —; 6,0; 7,2;—; 9,5. Т. Р.

6095. Замечание о приближенных значениях обменных интегралов в монозамещенных бензола. Такэкиё (Note on the approximations of exchange integrals in benzene mono-substitution products. Takekiyo Shozaburo), 長崎醫學會雜誌, Нагасаки игаккай дзасси, Nagasaki Med. J., 1955, **30**, № 2, 209—212 (англ.)

Метод валентных пар применен к рассмотрению монозамещенных бензола C_6H_5X. Предполагается, что к системе π-электронов кольца добавляются два электрона от заместителя. Волновая функция молекулы представлена в виде линейной комбинации пяти функций, соответствующих двум канонич. структурам Кекуле и трем структурам Дьюара. Учет симметрии молекулы позволяет разбить вековое ур-ние пятой степени на ур-ние второй степени и на ур-ние третьей степени. При вычислении матричных элементов гамильтониана молекулы H пренебрегаются все интегралы перекрывания атомных орбит, а обменные интегралы учитываются только для соседних атомных орбит. Введены обозначения: $Q = \int \varphi_x(1)\,\varphi_x(2)\,\varphi_a(3)\,\varphi_b(4)\,\varphi_c(5)\,\varphi_d(6)\,\varphi_e(7)\,\varphi_f(8)\,H\varphi_x(1)\,\varphi_x(2)\,\varphi_a(3)\,\varphi_b(4)\,\varphi_c(5)\,\varphi_d(6)\,\varphi_e(7)\,\varphi_f(8)\,d\tau_1 \ldots d\tau_8$; α_{C-C} — интеграл, получаемый из Q перестановкой индексов a и b в той части подинтегрального выражения, на которую действует оператор H, α_{C-X} — интеграл, получаемый из Q аналогичным образом — перестановкой индексов a и x. Полагая приближенно $\alpha_{C-X} = \alpha_{C-C}$, для энергии основного состояния молекулы получено выражение $E_N = Q + 1{,}6056\,\alpha_{C-C}$. Энергия делокализации π-электронов равна $1{,}1056\,\alpha_{C-C}$ [найдена путем вычитания из E_N энергии, соответствующей одной структуре Кекуле $E_k = Q + (3/2)\alpha_{C-C} - \alpha_{C-X}$]. Найденное значение энергии делокализации совпадает с ее значением в бензоле, если полагать: $\alpha_{C-X} = \alpha_{C-C} = \alpha$, где α есть значение обменного интеграла в бензоле. Т. Р.

6096. Расчет *n*-диоксина методом антисимметризованных молекулярных орбит с учетом взаимодействия конфигураций. Кон (ASMO CI-treatment of *p*-dioxin. Kon Hideo), 東北大學理科報告. Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 4, 356—366 (англ.)

Методом антисимметризованных молекулярных орбит произведен расчет *n*-диоксина с последующим учетом взаимодействия конфигураций. Использованы молекулярные орбиты, найденные ранее методом ЛКАО (Sci. Repts Tohoku Univ., 1952, **36**, 203). Атомные p_z-орбиты углерода и кислорода взяты в виде функций Слейтера с эффективным зарядом ядра, равным соответственно 3,25 и 4,55. Использованы обозначения, введенные ранее (Meyer G., Sklar I., J. Chem. Phys., 1938, **6**, 645). Для вычисления кулоновых интегралов использована ф-ла $A_{kk} = 0{,}3914\,Z$ (Parr R. G., Crawford B. L., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 1049). Кулоновские интегралы B_{kl} вычислены по приближенной ф-ле ((Mulligan J. F., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 347). Учтено только два обменных интеграла: D_{13} и D_{34}. Численные значения этих интегралов найдены из опубликованной ранее таблицы (Kopineck H. J., Z. Naturforsch., 1950, **5a**, 420). Гибридные кулоновско-обменные интегралы C_{ik} вычислены при упрощающем допущении $C_{ik} = C_{ki}$. Кулоновские интегралы Q_{ij}^C взаимодействия π-электронов с атомами углерода вычислены по ф-ле Парра и Крофорда, а кулоновские интегралы взаимодействия π-электронов с ионами кислорода Q_{ij}^{O+} вычислены по ф-ле, выведенной в данной работе. Обменные интегралы R_{ij}^C взаимодействия π-электронов с атомами углерода вычислены по ф-ле Парра и Крофорда, а выражение для R_{ij}^{O+} получено автором. Распределяя 8 π-электронов молекулы по шести молекулярным орбитам, построены следующие конфигурации, для которых указаны свойства симметрии и вычислены значения энергии

(*в* ат. ед., первая цифра — синглет, вторая — триплет, чертой обозначены молекулярные орбиты, занятые только одним электроном): 1234 A_{1g} —18,3738; —; 12$\overline{34}$5 B_{1g} —18,0238; —18 1494; 12$\overline{4}$3$\overline{6}$ B_{1g} —17,7847; —18,1093; 12$\overline{4}$3$\overline{5}$ B_{3u} —17,8385; —18,1818; 12$\overline{3}$4$\overline{6}$ B_{3u} —17,8304; —18,0928; 1$\overline{2}$3$\overline{5}$6 B_{2u} —17,6419; —; 12$\overline{4}$5$\overline{6}$ B_{2u} — 17,4473; —. В следующем приближении учтено взаимодействие конфигураций. Взаимодействие основной конфигурации A_{1g} с первой возбужденной конфигурацией A_{1g} пренебрегается в силу большой разности энергий (~7 *эв*). При вычислении матричных элементов взаимодействия конфигураций учитывались только атомные кулоновские интегралы. Ниже приведены симметрия, энергия по отношению к основной конфигурации A_{1g} в *эв*; тип перехода в состояние A_{1g}: *f*-переход запрещен, ∥, ⊥— направление поляризации относительно линии 0—0 в молекуле и опытное значение энергии по отношению к основной конфигурации A_{1g} (*эв*): $^1B_{1g}$ 4,04; *f*; 3,84; $^1B_{3u}$ 5,64; ∥; 4,71; $^1B_{2u}$ 7,24; ⊥; 5,58; $^1B_{1g}$ 8,74; *f*; 6,57; $^3B_{3u}$ — 0,84; *f*; 7,44; $^3B_{1g}$ —0,70; *f*; —. Указано, что при расчете переход, найденный $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ соответствует первой, а переход $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$ третьей эксперим. полосе поглощения. В силу неточности примененного метода результаты не позволяют утверждать, что триплетные состояния лежат действительно ниже синглетного состояния $^1A_{1g}$, однако не вызывает сомнения близость триплетных состояний к основному состоянию. Этим объясняется способность *n*-диоксина к спонтанной полимеризации. Для объяснения нерастворимости *n*-диоксина в воде произведен расчет молекулярных орбит по методу ЛКАО с учетом интегралов перекрывания соседних атомных орбит. Найденное малое значение заряда атома кислорода (1,738*e*) подтверждает объяснение нерастворимости *n*-диоксина в воде, данное ранее (Summerbell R. K., Umhoeffer, J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 3020). Произведено также сравнение значений интегралов взаимодействия, вычисленных в данной работе, с их полуэмпирич. значениями (РЖХим, 1954, 12388). Т. Р.

6097. О коэффициентах ЛКАО нафталина, полученных в полуэмпирическом приближении метода самосогласованного поля. Мозер (Sur les coefficients L.C.A.O. du naphtalène obtenus par une approximation semi-empirique de la méthode du champ self-consistent. Moser Carl M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 1, 24—33 (франц.)

Полуэмпирическая модификация метода ЛКАО с самосогласованным полем применяется для вычисления энергий молекулярных орбит, порядков связей и распределения зарядов у атомов в основном состоянии молекулы нафталина. В расчете учитываются десять $2p\pi$ электронов; приняты следующие значения межатомных расстояний (в А) для связей 1—2 1,37; 2—3 1,40; 1—9 1,42; 9—10 1,39. При определении матричных элементов, входящих в ур-ния самосогласованного поля, делается ряд допущений. Двухэлектронные интегралы $\int \chi_p(1)\ \chi_r(2)\ (e^2/r_{1,2})\chi_q(1)\ \chi_s(2)\ d\tau_1 d\tau_2 = [\chi_p\chi_q/\chi_r\chi_s]$ при $p \neq q$, $r \neq s$ отбрасываются. Оценка одноэлектронных интегралов $I_{pq} = \int \chi_p(1)\, H_{\text{остов}}\, \chi_q(1)\, d\tau$ производится в соответствии с общей схемой, изложенной ранее (Goeppert-Mayer M., Sklar A. L., J. Chem. Phys., 1938, 6, 645). При этом вводится дополнительное упрощение — отличными от нуля считаются только диагональные матричные элементы I_{pp} и матричные элементы I_{pq} для соседних атомов p и q. Одноэлектронные интегралы I_{pp} приводятся к комбинации кулоновских интегралов (pp/rr) и интегралов проникновения (r/pp). Величины интегралов (r/pp) приняты равными 0,6 *эв* — для соседних атомов; 0,1 *эв* — для атомов, разделенных двумя углеродными связями; 0 — для более далеких атомов. Интегралы I_{pq} для соседних атомов определяются эмпирически по электронным спектрам молекул бензола и этилена. Интегралы перекрывания атомных орбит полагаются равными $S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\tau = \delta_{pq}$ (δ_{pq} — символ Кронекера). При расчетах использованы следующие значения атомных интегралов (в *эв*): I_{11} 48,03; I_{22} 44,89; I_{99} 55,71; I_{12} 2,82; I_{23} 2,23; I_{19} 2,00; (11 11) 10,53; (11 22) 7,36; (11 33) 5,49; (11 44) 4,88; (11 55) 3,72; (11 66) 3,36; (11 77) 3,72; (11 88) 5,38; (11 99) 7,23; (11 10,10) 5,40; (22 33) 7,27; (22 44) 5,49; (22 55) 3,36; (22,66) 2,82; (44 88) 3,72; (44 99) 5,40; (44 10,10) 7,23; (55 66) 7,36; (55 77) 5,49; (55 88) 4,88; (55 99) 5,40; (55 10,10) 7,23; (66 77) 7,27; (22 77) 2,93; (22 88) 3,72; (22 99) 5,46; (22 10,10) 4,88; (33 44) 7,36; (33 55) 3,72; (33 66) 2,93; (33 77) 2,82; (33 88) 3,36; (33 99) 4,88; (33 10,10) 5,46; (44 55) 5,38; (44 66) 3,72; (44 77) 3,36; (66 88) 5,49; (66 99) 4,88; (66 10,10) 5,46; (77 88) 7,36; (77 99) 5,46; (77 10,10) 4,88; (88 99) 7,23; (88 10,10) 5,40; (99 10,10) 7,27. Рассчитанные молекулярные орбиты и соответствующие этим орбитам энергии приведены ниже: $\Phi_1 = 0{,}2898\,(\chi_1 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_8) + 0{,}2561\,(\chi_2 + \chi_3 + \chi_6 + \chi_7) + 0{,}4484\,(\chi_9 + \chi_{10})$; симметрия b_{3u}; —5,826 *эв*; $\Phi_2 = 0{,}2801\,(\chi_1 + \chi_4 - \chi_5 - \chi_8) + 0{,}4142\,(\chi_2 + \chi_3 - \chi_6 - \chi_7)$; b_{2g}; —4,174 *эв*; $\Phi_3 = 3886\ (\chi_1 - \chi_4 - \chi_5 + \chi_8) + 0{,}2252(\chi_2 - \chi_3 - \chi_6 + \chi_7) + 0{,}3107(\chi_9 - \chi_{10})$; b_{1g}; —2,837; $\Phi_4 = 0{,}0546\,(\chi_1 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_8) + 0{,}3610\,(\chi_2 + \chi_3 + \chi_6 + \chi_7) - 0{,}4832\,(\chi_9 + \chi_{10})$; b_{3u}; —1,982; $\Phi_5 = 0{,}4085\,(\chi_1 - \chi_4 + \chi_5 + \chi_8) + 0{,}2883\,(\chi_2 - \chi_3 + \chi_6 - \chi_7)$; a_{1u}; —1,151. При W_{2p} — 11,28 *эв* первый потенциал ионизации (энергия орбиты Φ_5) составляет 12,43 *эв* (опытное значение 8,30 *эв*). Введение полуэмпирич. поправки (РЖХим, 1955, 28 255) понижает вычисляемое значение потенциала ионизации до 9,83 *эв*. Согласно результатам расчета, углеродные связи в нафталиновом ядре обладают заметной двоесвязностью. Порядки связей в молекуле (первая цифра) и вычисленные из них по ф-ле Коулсона (Coulson C. A., Proc. Roy. Soc., 1939, A169, 413) межатомные расстояния в А (вторая цифра) равны 1—2 1,830; 1,368; 2—3 1,467; 1,436; 1—9 1,449; 1,440; 9—10 1,676; 1,396. В обычном приближении получается равномерное распределение плотности зарядов π-электронов по молекуле. Излагаемая теория дает некоторую неоднородность в распределении зарядов $q_1 = 0{,}967$, $q_2 = 1{,}026$. Отсюда следует заключение, что электрофильное замещение легче происходит в α-положении, и нуклеофильное — в β-положении, между тем как на опыте положение α оказывается более реакционноспособным в обоих случаях. М. А.

6098. Расчет углеводорода Кляра — 1,13,12-6,16,7-дибензонафтацена (цетрена) по методу молекулярных орбит. Часть II. Реакция Дильса — Альдера. Коулсон, Мозер, Барнетт (Molecular-orbital calculations for Clar's hydrocarbon 1 : 13 : 12-6 : : 16 : 7-dibenzonaphthacene (zethrene). Part II. The Diels — Alder reaction. Coulson C. A., Moser Carl M., Barnett Michael P.), J. Chem. Soc., 1954, Sept., 3108—3110 (англ.)

С помощью метода молекулярных орбит рассмотрены геометрически возможные места атаки 1,13,12-6,16,7-дибензонафтацена (цетрена) (I) малеиновым ангидридом по р-ции Дильса — Альдера. Известно, что I легко вступает в указанную р-цию, однако эксперим. данных о месте присоединения к нему малеинового

ангидрида не имеется. Работа основана на разработанной ранее (Brown R. D., J. Chem. Soc., 1950, 691, 2730; 1951, 1612, 3129) теории реакции Дильса — Альдера. При вступлении I в рассматриваемую реакцию, из общей сопряженной системы молекулы выпадают два атома углерода (m и n), находящиеся в пара-положении, и два π-электрона, образующих новые связи С — С. Согласно основной гипотезе теории Брауна, относительная легкость присоединения к центрам m и n зависит только от величины разности энергий π-электронов до и после р-ции. Разность эта дается выражением $P = E_\tau + 2\alpha - E$, где E — энергия π-электронов в первоначальной сопряженной системе, α — энергия изолированного π-электрона (равная нулю по обычной шкале энергии), а E_τ — энергия π-электронов в «остаточной молекуле», т. е. сопряженной системе, получаемой из первоначальной молекулы исключением центров m и n. Всего имеется 10 (неэквивалентных) положений присоединения. Соответствующие значения P вычислены в предположении, что интегралы перекрывания S для всех соседних атомов С одинаковы и равны 0,25, а в остальных случаях равны нулю. Для упрощения вычисления полной энергии π-электронов в остаточных молекулах использована следующая выведенная авторами ф-ла: $E = 2\sqrt{(Nn)}\,\gamma/(1+Sx) + (2\gamma/\pi)\int_0^\infty [(1-S^2t^2)/(1+S^2t^2)^2] \times \ln[\Delta(it)/(t^2+x^2)^n]\,dt$, где N — число связей С — С в рассматриваемой сопряженной системе, $2n$ — число π-электронов в системе, $\Delta(\varepsilon)$ — вековой определитель, как функция энергии ε, $x^2 = N/n$, $t = \varepsilon/\beta$ и $i^2 = -1$. Входящий в ф-лу определенный интеграл вычислен с помощью счетной машины типа IBM 602 А. Результаты расчета приведены в табл., где f_m и f_n — индексы свободных валентностей центров m и n. Индексы свободных валентностей взяты из части I (см. ниже). Присоединение малеинового ангидрида в положение 1″ : 5 (или в эквивалентное ему положение 3″ :11) выделяется малым значением P. Поскольку P входит в выражение для абс. скорости р-ции в виде exp P, то указанное положение присоединения является строго выделенным. На это же положение в качестве наиболее вероятного положения присоединения указывают также численные значения P в β, вычисленные в предположении S=0, и численные значения суммы индексов свободных валентностей. Скорость р-ции присоединения малеинового ангидрида к I, соответствующая $P = 2{,}33\ \gamma$, составляет $\sim 10^{-6}$ от скорости такой же р-ции с антраценом, вычисленной Брауном. Отмечается, что более строгий расчет, учитывающий неодинаковость длин связей С — С в I, привел бы к уменьшению величины P для положения 1″ : 5, а также к соответствующему увеличению численного значения скорости рассматриваемой р-ции. Часть I см. РЖХим, 1954, 14174. Т. Р.

Атомы	P (в γ)	P (в β)	$f_m + f_n$
1″: 5	2,33	3,59	0,359
3″: 6	2,85	4,21	0,299
8 : 17	3,00	4,29	0,278
7 : 10	3,43	4,53	0,270
6 : 11	3,47	4,40	0,349
1″: 7	3,48	4,56	0,251
2″: 16	3,58	4,61	0,231
9 : 16	3,68	4,64	0,230
16 : 18	4,10	5,01	0,305
15 : 17	4,29	5,36	0,258

6099. Вычисление энергии молекул типа А — О — А с помощью «магической формулы» Малликена. Аоки (Calculated energy of A — O — A type molecules by Mulliken's magic formula. Aoki Yoshimasa), J. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, № 7, 503—511 (англ.)

Полуэмпирическая «магическая формула», предложенная Малликеном (J. Phys. Chem., 1952, 56, 295), применена к расчету энергии диссоциации и валентных углов в молекулах типа А — О — А. В качестве орбит атома кислорода использованы гибридные орбиты типа $2s2p$. Вычисления произведены для различных значений угла между связями и для различных длин связи О — А. Вклад ионной структуры в энергию молекулы вычислен с помощью шкалы электроотрицательности по Паулингу. Для молекулы H_2O вычисленное значение энергии диссоциации равно 9,39 *эв*, значение угла между связями равно 100°, длина связи О — Н равна 2,0 a_H. Для молекулы F_2O соответствующие значения равны: 5,62 эв, 92° и 2,8 a_H. Найденные значения весьма близки к экспериментальным. На основе этого сделан вывод о применимости «магической формулы» к расчету молекул рассматриваемого типа, если пользоваться шкалой электроотрицательности по Паулингу. В работе табулированы некоторые интегралы перекрывания $2s2p$ гибридных орбит атома О с другими атомными орбитами. Т. Р.

6100. О природе спектров миграционных переходов в неорганических комплексных соединениях. Сообщение 1. Галоидные комплексы трехвалентного железа. Шлефер (Zur Kenntnis der Elektronenaffinitätsspektren anorganischer Komplexverbindungen. 1. Mitteilung: Halogeno-Komplexe des III-wertigen Eisens. Schläfer Hans Ludwig), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 3, № 3-4, 222—237 (нем.)

Для объяснения смещения в длинноволновую сторону УФ-границы поглощения октаэдрич. иона $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ при последовательной замене H_2O на Cl^- применена электростатич. теория комплексных соединений (Magnus A., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1922, 124, 292). Автор интерпретирует УФ-границу поглощения как переходы с миграцией электрона от центрального иона к адденду или обратно. Расчет ионов $[FeCl_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$ производился по модели чисто электростатич. сил в предположении, что в соответствии с принципом Франка — Кондона в момент электронного перехода геометрич. параметры не меняются. Расчет показывает, что замена H_2O на Cl^- действительно сопровождается смещением полосы миграционного перехода в длинноволновую сторону, хотя колич. согласие плохое, что объясняется грубостью применяемой модели и неточным знанием расстояния между атомами в ионах с различным содержанием Cl^-. В исследованных спектрах отражения кристаллич. $CH_3NH_3[FeCl_4]$, $(CH_3)_4N[FeCl_4]$ и $(CH_3NH_3)_3[FeCl_6]CH_3NH_3Cl \cdot {}^1/_2H_2O$ также наблюдается смещение в длинноволновую сторону, что связывается с увеличением $r_{Fe...Cl}$ в октаэдрич. ионе. Из сопоставления с расчетом найдено, что в тетраэдрич. ионе по сравнению с октаэдрич. $r_{Fe...Cl}$ укорочено на 12,5%. Рассчитаны также энергии миграционных переходов электрона в ряду $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2-}$, $[Fe(H_2O)_5Br]^{2-}$ и $[Fe(H_2O)_5J]^{2-}$. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися данными для первых двух ионов. В. А.

6101. О природе спектров миграционных переходов в неорганических комплексных соединениях. Сообщение 2. Акво- и амминокомплексы. Шлефер (Zur Kenntnis der Elektronenaffinitätsspektren anorganischer Komplexverbindungen. 2. Mitteilung: Aquo- und Ammino-Komplexe. Schläfer Hans Ludwig), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 3, № 5/6, 263—272 (нем.)

Ранее разработанным методом (реф. 6100) рассмотрены комплексные гексагидраты $[M^{z+}(H_2O)_6]$ с $M^{z+} = Ti^{3+}$

V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} и Ce^{4+} и тетрагидраты $[M^{z+}(H_2O_4)]$ с $M^{z+} = Fe^{2+}$ и Mn^{2+}. При расчете предполагалось, что в комплексах Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+} и Mn^{2+} электрон при поглощении кванта мигрирует к адденду, в то время как для Ce^{4+} и Fe^{3+} имеет место обратная картина. Расчет дает правильную качественную картину смещения полосы миграционного перехода, хотя колич. оценка смещения превосходит экспериментально наблюдаемое в среднем в три раза. Для ионов $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ выполнен обратный расчет: из эксперим. данных по смещению миграционной полосы при переходе от Cr к Co определен дипольный момент NH_3 в комплексном ионе 1,5 *D*. В. А.

6102. Квантовомеханическое исследование поглощения света ионами $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (предварительное сообщение). Шлефер (Quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption der Ionen $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. (Vorläufige Mitteilung). Schläfer Hans Ludwig), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 4, № 1—2, 116—119 (нем.)

Для объяснения слабых полос в спектрах поглощения ионов $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ произведен квантовомеханич. расчет в предположении, что эти полосы обусловлены переходами внутри *d*-оболочки, возмущенной полем аддендов центрального иона (реф. 6100, 6101), но без нарушения рессел—саундерсовской связи. Число полученных уровней и энергия их согласуются с эксперим. данными. Значительно меньшая интенсивность полос в спектрах исследованных ионов по сравнению со спектрами комплексных ионов других переходных элементов объясняется тем, что наблюдаемые полосы $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ являются переходами с секстетного основного терма ^6S на возбужденные квартетные термы ^4G, ^4P, ^4D, ^4F и на них накладывается дополнительный интеркомбинационный запрет, в то время как в остальных спектрах наблюдаются переходы между компонентами расщепленного основного терма. В. А.

6103. Исследования спектров поглощения. II. Теория спектров Cu (II). Бальхаузен [Studies of absorption spectra. II. Theory of copper (II) — spectra. Ballhausen C. J.], Kgl. danske videnskab. selskab. Mat.-fys. medd., 1954, **29**, № 4, 18 pp. (англ.)

Произведен квантовомеханический расчет спектра Cu (II)-иона, рассматриваемого как Zn $^1S_0$ с одним позитроном. Для *N* аддендов, окружающих Cu (II), в комплексах рассмотрены конфигурации: октаэдрическая, тетрагональная, квадратная плоская и квадратная бипирамидальная. Спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось, так как предполагалось, что доля участия его в общей энергии иона мала по сравнению с полем аддендов. В качестве невозмущенных функций взяты водородоподобные 3*d*-функции позитрона. Полученные результаты показывают, что ион $Cu(H_2O)_6^{2+}$ является слегка искаженным октаэдром. Согласие с эксперим. данными по положению полос переходов между мультиплетными компонентами основного терма, расщепленного в поле аддендов, имеет место при $R = 1{,}95$ A (в плоскости квадрата) и $R_z = 2{,}00$ A. Полученные числа термов для различных конфигураций комплексного иона согласуются с предложенной ранее теорией (Bethe H., Ann. Physik, 5 Folge, 1929, **3**, 133). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 25572. В. А.

6104. Исследования спектров поглощения. V. Теория спектров комплексов Ni (II). Бальхаузен (Studies of absorption spectra V. The spectra of nickel (II) complexes. Ballhausen C. J.), Kgl. danske videnskab. selskab. Mat.-fys. medd., 1955, **29**, № 8, 18 pp. (англ.)

Выполнен квантовомеханич. расчет спектров комплексов Ni (II) в ранее разработанном приближении (реф. 6103). При расчете автор пренебрегал рессел — саундерсовской связью, предполагая, что она разорвана сильным полем аддендов. Окончательные результаты представлены в виде функций от параметра $(E_1 - E_2)$, представляющего разницу энергий γ_3 и γ_5 электронов в сильном поле кристалла. Значение $(E_1 - E_2)$ определялось из известной величины перехода $^3F - {}^3P$ для свободного иона ($\sim 17\,000$ *см*$^{-1}$). Получено для $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$: $\nu_1[\Gamma_2(^3F) - \Gamma_5(^3F)] = 7600$ *см*$^{-1}$ (эксперим. 8000), $\nu_2[\Gamma_2(^3F) - \Gamma_4(^3F)] = 13\,700$ (14 000), $\nu_3[\Gamma_2(^3F) - \Gamma_4(^3P)] = 26\,000$ (25 300), а для $[Ni\,en_3]^{2+}$ соответственно 10 500 (11 200), 18 900 (18 350) и 29 500 (29 000). Найденные $(E_1 - E_2)$ использованы для расчета спектров комплексов $[Ni(H_2O)_4\,en]^{2+}$ и $[Ni(H_2O)_2\,en_2]^{2+}$ в предположении, что $[E_1 - E_2]$ для каждого адденда в смешанном комплексе такое же, как и в не смешанном. Полученные результаты хорошо согласуются с эксперим. данными. Аналогичным образом рассматривались комплексы $[Ni(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{2+}$, причем $(E_1 - E_2)_{NH_3}$ было принято равным 10 100 *см*$^{-1}$. Из найденных $(E_1 - E_2)$ определены дипольные моменты NH_3, H_2O и en при $R = 2{,}00$ A и $Z_{эфф} = 7{,}20$. Найдено $\mu_{H_2O} = 3{,}45$ *D*, $\mu_{NH_3} = 4{,}55$ и $\mu_{en} = 4{,}74$ *D*. Результаты расчета показывают, что связь в комплексах Ni преимущественно поляризационного типа. Сообщение III и IV см. реф. 6125, 6126. В. А.

6105. Металлические производные циклопентадиена и индена. Фишер (Metallverbindungen des Cyclopentadiens und Indens. Fischer E. O.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 17-18, 475—482 (нем.; резюме англ., франц.)

Обзор методов получения, свойств и строения металлич. производных циклопентадиена и индена. М. Д.

6106. Образование понятий теории валентности. Возражение на замечание Винтерсбергера. Зель (Begriffsbildungen zur Valenztheorie. Entgegnung auf die Bemerkung von K. Wintersberger. Seel F.), Z. Naturforsch., 1953, **8b**, № 6, 326 (нем.)

Ответ на опубликованную ранее статью (РЖХим, 1954, 14175). М. Д.

6107. Термохимические исследования органических веществ, содержащих серу. IV. О термохимических энергиях связи серы. Суинер (Thermochemical investigations on organic sulfur compounds. IV. On thermochemical sulfur bond energy terms. Sunner Stig), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 5, 837—846 (англ.)

Описанным ранее методом (Сообщение III, РЖХим, 1954, 47820) определены теплоты сгорания—ΔE_c^0 при 20° 5-тианонана (I), метилизотиоцианата (II) и пентантиола-1 (III): 8970,6; 4227 и 8084,1 *кал/г*, и вычислены теплоты образования $\Delta H^0_{обр}$ при 20° из графита, ромбич. серы и H_2 (газ): I $\Delta H^0_{обр(жидк)} = -52{,}7 \pm 0{,}45$; II $\Delta H^0_{обр(тв)} = +18{,}7 \pm 0{,}30$; III $\Delta H^0_{обр(жидк)} = -36{,}2 \pm 0{,}20$ *ккал/моль*. Теплоты испарения, необходимые для расчета $\Delta H^0_{обр(газ)}$, вычислены из данных по давлениям паров (Stull D. R., Ind. Engng Chem., 1947, **39**, 517; Bauer H., Burschkies K., Chem. Ber., 1935, **68**, 1238) и составляют: I +12,4; II +8,4; III +9,5 *ккал/моль*. Из полученных $\Delta H^0_{обр(газ)}$, известных энергий связи (Cottrell T. L., The strengths of chemical bonds. London, Butterworths Sci. Publ., 1954) и литературных данных по теплотам сгорания соединений серы и углеводородов вычислены энергии связей C—S, C=S, S—H и S—S, составляющие 61,5; 115; 87,5 и 67 *ккал/моль* соответственно. При вычислении приняты значения

теплот сублимации графита и серы 138 и 66,3 *ккал/г-атом*. В. К.

6108. Термохимические исследования органических веществ, содержащих серу. V. Энергия резонанса тиоуксусной кислоты, тиомочевины, тиосемикарбазида, тиофена и тиантрена. Сунинер (Thermochemical investigations on organic sulfur compounds. V. On the resonance energy of thiolacetic acid, thiourea, thiosemicarbazide, thiophene and thianthrene. Sunner Stig), Acta chem. scand., 1955, 9, № 5, 847—854 (англ.)

Методом, описанным ранее (реф. 6107), определены теплоты сгорания $\Delta E^0_{\text{сгор}}$ тиофена (I) и тиоуксусной к-ты (II): 6315,6 и 3584,0 *кал/г* соответственно. Из этих данных $\Delta H^0_{\text{сгор}}$ I составляет — 531,96 ± 0,02, а при 25° и фугативности, равной 1, —531, 97 *ккал/моль*; теплота образования I из графита, ромбич. серы и H_2 (газ) при 25° $\Delta H^0_{\text{обр(жидк)}} = 19{,}13 \pm 0{,}15$ *ккал/моль*; $\Delta H^0_{\text{обр(жидк)}}$ (II) = $-51{,}5 \pm 0{,}35$ *ккал/моль* при 20°. Отсюда с учетом опубликованных данных по энергиям связей (см. ссылку), вычислены энергии резонанса в *ккал/моль*; I 20; II 4—5; тиомочевины 27; тиосемикарбазида 28 и тиантрена 89 (включая энергию резонанса двух бензольных колец). В. К.

6109. Теплоты сгорания и строение молекул. Часть III. Дифенилен. Касс, Спрингалл, Куинси (Heats of combustion and molecular structure. Part III. Diphenylene. Cass R. C., Springall H. D., Quincey P. G.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1188—1190 (англ.)

С целью эксперим. подтверждения наличия напряжения в структуре дифенилена (дибензациклобутадиена) определялись его теплота сгорания и давление пара в интервале т-р 98—108°. Полученные данные по давлению пара соответствуют ур-ню $\lg p = -6755{,}53/T + 18{,}26$ (p в *мм* рт. ст.), откуда скрытая теплота сублимации L равна 30,8 *ккал/моль*. Теплота сгорания определялась с помощью несколько измененной методики, описанной ранее (РЖХим, 1955, 28264). Замена термометра Бекмана платиновым термометром сопротивления позволила измерять разность т-р в калориметре с точностью до ± 0,0002°. Из двух удачных опытов после введения всех необходимых калориметрич. поправок получено $-\Delta H^0_{\text{сгор}} = 1481{,}4 \pm 2{,}5$ *ккал/моль*. На основании полученных $\Delta H^0_{\text{сгор}}$ и L для дифенилена и литературных данных для $\Delta H^0_{\text{сгор}}$ и L дифенила рассчитаны энергии резонанса обоих веществ (22 ± 5 и 81,4 *ккал/моль* соответственно), из сравнения которых вытекает, что замыкание циклобутадиеновой системы при переходе дифенила в дифенилен связано с дестабилизацией системы. Энергия напряжения равна 59 ± 5 *ккал/моль*. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 30998. Т. Р.

6110. Влияние строения на полярографическое восстановление иодпроизводных. Коликман, Лю Ши-гун (Effect of structure on the polarographic reduction of iodo compounds. Colichman Eugene L., Liu Shih Kung), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 913—915 (англ.)

Измерены — $E_{1/2}$ (в 90%-ном этаноле при pH 7 и 25°) иодбензола 1,68 и его производных *о*-хлор- 1,48; *м*-хлор- 1,56; *п*-хлор- 1,61; *о*-бром- 1,50; *п*-бром- 1,61; *п*-фтор- 0,72 и 1,66; *о*-метил- 1,70; *м*-метил- 1,71; *п*-метил- 1,74; *о*-метокси- 1,60; *м*-метокси- 1,64; *п*-метокси- 1,75; *о*-фенокси- 1,64; *п*-фенокси- 1,75; *о*-окси- 1,55; 2,6-диметил- 1,75; 3,6-диметил- 1,74; 2,4-диметил- 1,74; *о*-амино- 1,76; *п*-иодацет-анилида 1,66; иодбензойных к-т: *о*- 1,47; *м*- и *п*- 1,57; иодидифенилов: *о*- 1,61; *п*- 1,68; α-иоднафталина 1,62; иодциклогексана 1,47; и 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислоты 1,23 и 1,42. Показано, что ортоиодпроизводные как с электроположительными, так и с электроотрицательными заместителями имеют более положительные значения $E_{1/2}$, чем у мета- и пара-изомеров. Разница в $E_{1/2}$ меньше всего у изомерных иодтолуолов — из-за малой полярности группы CH_3. При нанесении $\lg(-E_{1/2})$ исследованных в-в в зависимости от σ-функции Гамметта для соответствующих заместителей (Hammet L. P., Physical Organic Chemistry, New York, 1940, chap. VII, p. 184—228) установлено, что все точки ложатся на одну прямую. На полярограмме *п*-фториодбензола найдены две волны равной высоты, причем $E_{1/2}$ второй волны равен $E_{1/2}$ иодбензола. В этих условиях фторбензол не восстанавливается, образование же 1-й волны объяснено восстановлением связи C — F, которое облегчено наличием J в пара-положении. *о*-Нитроиодбензол, в отличие от мета- и пара-изомеров, не дает полярографич. максимума. Замечено, что при подавлении максимума пара-изомера метилцеллюлозой $E_{1/2}$ его волны делается немного положительнее, тогда как у других в-в в подобных случаях $E_{1/2}$ становится отрицательнее. С. М.

6111. Масс-спектроскопия и области ее применения. Хинтенбергер (Die Massenspektroskopie und ihre Anwendungen. Hintenberger H.), VDI — Zeitschrift, 1955, **97**, №-24, 817—822 (нем.)

Популярная статья с изложением основ методики. М. Д.

6112. Исследование кривых вероятности ионизации окиси углерода, азота, пропилена и бензола вблизи порога. Фокс, Хиккам (Study of carbon monoxide, nitrogen, propylene, and benzene ionization probability curves near threshold. Fox R. E., Hickam W. M.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 12, 2059—2063 (англ.)

Масс-спектрометрическим методом получены кривые ионизации для молекул CO, N_2, C_3H_6, C_6H_6. Для CO и N_2 вероятности ионизации хорошо изображаются ломаными. Найденные по положению изломов потенциалы ионизации молекул и энергии возбужденных состояний $A^2\Pi$ и $B^2\Sigma$ ионов хорошо согласуются с известными спектроскопич. данными. Исключение составляет уровень $B^2\Sigma$ для CO^+, для которого получено 5,0 *эв* (спектроскопич. измерения дают 5,66 *эв*). Повидимому, в этом случае существенную роль играет возбуждение высших состояний смещенных серий молекулы с последующей автоионизацией. Для молекул C_3H_6 и C_6H_6 кривые ионизации отклоняются от прямой на участке порядка 0,5 *эв* от порога. Детальное изучение показало, что этот изгиб, значительно превышающий ошибки эксперимента, можно представить как ломаную из двух отрезков, что указывает на наличие уровней ионов, близких к основному состоянию. Для $C_3H_6^+$ таким образом найдены уровни 10,13 и 10,54 *эв*, а также более высокий уровень 13,23 *эв*. Наличие низких уровней иона приводило к значительному разногласию результатов измерения потенциала ионизации предыдущих работ. В настоящей работе найдено 9,78 ± 0,04 *эв*. Для $C_6H_6^+$ найдены потенциал ионизации 9,21 *эв* и уровни 9,7; 10,4; 11,5; 14,3; 15,5 *эв*, из которых лишь один наблюдался спектроскопически. Однако ряд изгибов, наблюдавшихся на кривой вероятности ионизации, быть может существенно искажает результаты. Л. В.

6113. Определение энергий диссоциации окислов металлов (SrO, CaO и MgO) по измерению интенсивности резонансных линий атомов металла в спектрах пламен. Вейц И. В., Гурвич Л. В., Коро-

бов В. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 21—22

Найдены энергии диссоциации SrO, CaO и MgO путем измерения констант равновесия $K_p = p_O p_M / p_{OM}$ диссоциации этих окислов в пламенах C_2H_2 + воздух и $C_2H_2 + O_2$. Парц. давление атомов металла находилось при измерениях абс. интенсивности резонансных линий атомов металла; т-ра пламени, парц. давления кислорода и паров окисла металла вычислялись теоретически. Энергии диссоциации вычислялись по ур-нию: $D_0(MO) = T(\Delta\Phi^\circ - R \ln K_p)$, где $\Delta\Phi^\circ = \Phi^\circ_M + \Phi^\circ_O - \Phi^\circ_{OM}$, Φ_M — потенциалы, которые вычислялись методами статистич. термодинамики. Получены следующие значения энергии диссоциации (*ккал/моль*): $D_0(MgO) = 100{,}0$, $D_0(CaO) = 114{,}3$, $D_0(SrO) = 110{,}8$ (все $\pm 3{,}0$). Для SrO исследована температурная зависимость $\ln K_p$ и было найдено $D_0 = 116{,}0 \pm 4$ *ккал/моль*. Из сравнения с значениями для разных состояний MO ($^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^3\Pi$) найдено, что основным электронным состоянием молекул окислов щел.-зем. металлов является $^1\Sigma$. В. Д.-К.

6114. Влияние предварительного подогрева на спектры диффузного пламени окиси углерода. Гейдон, Гедене (Effect of preheating on the spectra of carbon monoxide diffusion flames. Gaydon A. G., Guedeney F.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 7, 894—900 (англ.)

С целью отделить влияние давления и т-ры на спектр пламени CO измерено распределение интенсивности в спектре диффузного пламени смесей CO + воздух и CO + O_2 с предварительным подогревом газовой смеси (до 750°) и без него. Найдено, что подогрев смеси CO + воздух приводит к значительному увеличению интенсивности непрерывного фона, возрастающему в направлении коротких волн. В спектре пламени CO + O_2 интенсивность фона значительно выше (при 3000 А в 5 раз), что объясняется более высокой т-рой. Предварительный подогрев приводит к дальнейшему увеличению интенсивности фона (в 1,4 раза при 5000 А и 1,8 в области 2800 А). При добавлении к CO + O_2 азота фон уменьшается, и в спектре становится отчетливее структура полос CO_2. Предварительный подогрев мало влияет на т-ру пламени (повышает на 300°), что объясняется усилением роли процессов диссоциации. По мнению авторов, сплошное поглощение обусловлено столкновениями O и CO. Усиление фона при повышении т-ры пламени, в соответствии с ранее развитыми представлениями (Gaydon A. G., Spectroscopy and combustion theory. Chapman and Hall, 1948), объясняется тем что с увеличением кинетич. энергии частиц, участвующих в р-ции $CO_2 + O \rightarrow CO_2 + h\nu$, растет величина кванта $h\nu$. Интенсивность, наблюдающаяся в спектре полос CO_2, мало зависит от т-ры пламени. Возникновение их не связано с термич. возбуждением, как это имеет место для полос O_2 Шумана — Рунге в спектре исследованного пламени. В. А.

6115. Испускание и поглощение аммиачно-кислородного диффузного пламени в инфракрасной области. Даус, Уитл, Пиментел (Infrared emission and absorption in an ammonia-oxygen diffusion flame. Dows David A., Whittle Eric, Pimentel George C.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 3, 499—502 (англ.)

Исследованы спектры аммиачно-кислородного пламени в области 600—4000 *см*$^{-1}$. В эмиссионном спектре между 2000 и 3000 *см*$^{-1}$ обнаружены 20 линий NH_3, H_2O и OH. Исследованы излучение NH_3, H_2O и OH и поглощение H_2O и NH_3 в зависимости от положения в пламени. Наблюдалось слабое поглощение воды, связанное с вращательными переходами в области 600—800 *см*$^{-1}$. Интенсивность контура, соответствующего 4 неразрешенным линиям у 659 *см*$^{-1}$, являлась мерой изменения поглощения воды вдоль пламени. Положение максимума поглощения (у 659 *см*$^{-1}$) и испускания (1600 и 3750 *см*$^{-1}$) воды оставалось неизменным по всей длине пламени. Излучение NH_3 у 1628 *см*$^{-1}$ перекрывается интенсивной эмиссией воды. Сравнение со спектром воды в части пламени, не содержащей NH_3, позволило определить спектр излучения, принадлежащий NH_3. Максимум эмиссии 1628 *см*$^{-1}$, наблюдаемый в NH_3 при комнатной т-ре, не меняется при наблюдении в пламени при т-ре 1500°. Измерение интенсивности производилось для различных зон пламени, начиная с желтой области. На основании данных об интенсивностях были получены кривые распределения относительной конц-ии и эффективной т-ры вдоль по длине пламени для NH_3, H_2O и OH. Распределение для OH получено по интенсивности эмиссионных линий *P*-ветви (2991, 2943, 2893, 2840, 2785 и 2733 *см*$^{-1}$); для H_2O — по полосе 1600 *см*$^{-1}$; для NH_3 — по полосам 1628 и 950 *см*$^{-1}$. Распределение интенсивности поглощения вдоль пламени NH_3 измерялось по *Q*-ветвям полос 950, 1628 и 336 *см*$^{-1}$. Распределение для OH и H_2O подтверждает представление о существовании термич. равновесия в этой части пламени. Совпадение наблюденных и вычисленных интенсивностей OH для ИК-линий, соответствующих колебательному переходу 1—0 и 2—1, позволяет авторам сделать вывод о наличии колебательного и вращательного равновесий в пламени для гидроксила. Испускания, обусловленного NH или NH_2, не обнаружено. О. Ю.

6116. Об энергетических переходах, вызванных светящимся разрядом в органических веществах. Шюлер (Sur les transitions d'énergie dues à la décharge lumineuse dans les substances organiques. Schüler H.), J. phys. et radium, 1954, 15, № 6, 524—525 (франц.)

С помощью описанной ранее (Spectrochim. acta, 1950, 4, 85) разрядной трубки, позволяющей наблюдать люминесценцию органич. в-в в положительном столбе, без проникновения молекул в зону катодного разложения получен ряд новых спектров. Органич. соединения изучались в смеси с He. Скорость электронов зависела от состава смеси и увеличивалась с ростом содержания He; при соотношении He и исследуемого в-ва 1 : 1 возбуждалось только последнее. При бо́льших содержаниях He, но при скорости электронов, не вызывающих деструкции молекул, наблюдались новые спектры. При этом не наблюдались переходы между возбужденными состояниями молекул, а переход из первого возбужденного состояния в основное наблюдался лишь в отдельных случаях. Автор считает, что сообщенная в-ву энергия расходуется на образование свободных радикалов, которым и принадлежат наблюдаемые спектры. Так, при разряде в NH_3 образуется радикал NH_2, дающий гидразин, на что расходуется 6% энергии. При разряде в толуоле можно наблюдать облачко конденсирующегося дибензила. М. В.

6117. Спектроскопическое изучение высокочастотных разрядов в газах и пламени при атмосферном давлении. Россихин В. С., Цикора И. Л., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 18

Исследованы спектры высокочастотных разрядов в воздухе, CO_2, C_2H_2 и ацетилено-воздушном пламени при атмосферном давлении. На основании полученных результатов установлено, что наличие радикалов C_2 и CN при разряде в CO_2 или C_2H_2 обязано своим появлением образованию в результате полной диссоциации CO_2 или CO свободных атомов углерода, которые при соединении с азотом дают CN или, полимеризуясь,— C_2; в случае C_2H_2 этот процесс происходит за

счет разрыва связи C — H. Образование C_2 и твердого углерода при разряде в ацетилено-воздушном пламени идет по двум, возможно, независимым и конкурирующим путям: при содержании в смеси $< 12\%$ C_2H_2 преобладают процессы образования C_2, OH и CH (последнее возможно по р-ции $C_2 + OH \rightarrow CH + CO$) и при дальнейшем увеличении C_2H_2 — процессы, ведущие к образованию твердого углерода. М. П.

6118. Инфракрасные спектры пламен. Плайлер (Infrared flame spectra. Plyler Earle K.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 421—428 (англ.; резюме нем., франц).

Обзорный доклад о работах по изучению спектров испускания пламен в ИК-области спектра. Е. П.

6119. Ультрафиолетовые спектры поглощения метилнафталинов при 77°К. Мак-Коннел, Таниклифф (Ultraviolet absorption spectra of methylnaphthalenes at 77°K. McConnel H. M., Tunnicliff D. D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 927—932 (англ.)

В предыдущей работе (РЖХим, 1954, 26682) были обсуждены спектры поглощения стеклообразных замороженных р-ров нафталина, 2-метилнафталина и 2,6-диметилнафталина (I) в 3-метилпентане при т-ре жидкого азота в области 2900—3200 А и был сделан вывод, что первый переход является разрешенным переходом $g \rightarrow u$. В настоящей работе описана эксперим. установка для получения УФ-спектров в замороженных р-рах при низких т-рах и приведены полученные кривые поглощения. В ранее опубликованной работе (см. ссылку) ошибочно приведены частоты 0—0 для I — 33950 $см^{-1}$, должно быть 30950 $см^{-1}$. Дополнительно приведены спектры до 2200 А. В области 2900—2400 А во всех трех соединениях наблюдалось интенсивное поглощение, колебательную структуру которого трудно интерпретировать из-за диффузности полос. Отмечены интервалы в 1430 и 500 $см^{-1}$, отнесенные к частотам возбужденного состояния, соответствующим частотам основного состояния 1380 и 512 $см^{-1}$. В области 2200 А найдено еще более интенсивное поглощение со слабой структурой. В. Б.

6120. Анализ спектров поглощения паров орто- и парадихлорбензолов в близкэй ультрафиолетовой области. Анно, Матубара (Analysis of the near ultraviolet absorption spectra of *ortho*- and *para*-dichlorobenzene vapors. Anno Tosinobu, Matubara Ikuo), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 796—804 (англ.)

Исследованы спектры поглощения в области 2400—2950 А паров *о*-дихлорбензола (I) и *п*-дихлорбензола (II) при т-рах от 0 до 200°. В спектре I наблюдено ~300 полос. К 0—0 переходу отнесена полоса 36 232 $см^{-1}$. В спектре выделены полосы, представляющие собой сочетания чистоэлектронного перехода с полносимметрич. колебанием 1089 $см^{-1}$ в возбужденном и 1134 $см^{-1}$ в основном состоянии (1129 $см^{-1}$ в спектре комб. расс.), соответственно 958 и 1037 $см^{-1}$ (1039 к. р.), 1486 и 1575 $см^{-1}$, 610 и 662 $см^{-1}$ (659 к. р.), 195 и 226 $см^{-1}$ (240 к. р.). Слабая полоса $36669 \pm 0 + 437$ интерпретируется как комбинация с неполносимметрич. колебанием b_1. Наблюдаются также комбинации с частотами a_2 или b_2 307 и 436 $см^{-1}$ (428 к. р.) и с частотой основного состояния b_1 327 $см^{-1}$ (333 к. р.). Сателлиты, сопровождающие интенсивные полосы с интервалами в 24 и 59 $см^{-1}$, объясняются наложением $v - v$ переходов неполносимметрич. колебаний. В спектре II наблюдено ~400 полос. К 0—0 переходу отнесена полоса 35 750 $см^{-1}$. Найдены комбинации с полносимметрич. колебаниями возбужденного состояния 1051 $см^{-1}$ и основного состояния 1102 $см^{-1}$ (1108 к. р.), 725 и 755 $см^{-1}$ (750 к. р.), 1061 и 1164 $см^{-1}$ (1172 к. р.), 3081 и 3090 $см^{-1}$ (3072 к. р.), а также неполносимметрич. 528 или 536 и 631 $см^{-1}$ (630 к. р.) симметрии b_{1g}. Отмечаются сателлиты сильных полос с интервалами 26 и 86 $см^{-1}$, а также 9 или 16 $см^{-1}$. На основании спектральных исследований указывается на возможность вывода атомов хлора из плоскости бензольного кольца в молекуле I и принадлежность последней к точечной группе симметрии C_2, а не C_{2v}. Полученные данные показывают, что молекулы имеют одинаковую симметрию в основном и возбужденном состояниях. С помощью валентно-силовой модели вычислены силовые постоянные (f) валентного колебания C—Cl в II в основном состоянии 2,76 (из ν_2) и 290 (из ν_3) и возбужденном состоянии соответственно 3,00 и 4,26. Отмечено возрастание f в возбужденном состоянии, сопровождающее, вероятно, уменьшение расстояния CCl. В. Б.

6121. Спектр поглощения дифторметана в вакуумной ультрафиолетовой области. Уагнер, Данкан (The vacuum ultraviolet absorption spectrum of difluoromethane. Wagner Paul, Duncan A. B. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2609—2610 (англ.)

При помощи вогнутых диффракционных решеток с 7200 штрихов на 1 *см* получен спектр поглощения CH_2F_2 в области 535—2400 А с обратной дисперсией 4,14 А на 1 *мм*. Спектры получены при давл. 0,001—140 *мм* рт. ст. Наблюдались четыре электронноколебательные системы полос, начинающиеся у 88 144 и 80 856 $см^{-1}$, и континуумы с максимумами 74 855 и 101 286 $см^{-1}$. В области 10 700 $см^{-1}$ и выше наблюдалось сплошное поглощение. В системе 80 856 $см^{-1}$ идентифицировано 6 полос, а для 88 144 $см^{-1}$ 9 полос 6 полос у 80 856 $см^{-1}$ могут быть описаны ф-лой $\nu = 80\,856 + 1173\,v - 19{,}7\,v^2$. Частота 1173 $см^{-1}$ отнесена к ν_3 (вал. кол. C—F) в возбужденном состоянии (в основном состоянии 1078 $см^{-1}$). Частота 400 $см^{-1}$, наблюдающаяся в полосе 88 144 $см^{-1}$, отнесена к ν_4 (деф. кол. FCF; в основном состоянии 529 $см^{-1}$). Е. П.

6122. Ультрафиолетовый спектр поглощения N-окиси пиридина. Ито, Хота (The ultra-violet absorption spectrum of pyridine N-oxide. Ito Mitsuo, Hata Norisuke), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 4, 260—263 (англ.)

Получен спектр поглощения паров C_5H_5NO (I), паров смеси I и спирта и р-ров I в *н*-гексане, спирте и воде в близкой УФ-области (28 000—48 000 $см^{-1}$) при т-рах 0—120°. В воде и спирте в области 28 000—44 000 $см^{-1}$ наблюдался один максимум, а в *н*-гексане два. Слабый максимум отнесен к переходу $n - \pi$; он отсутствует в воде и спирте, а максимум в более коротковолновой области (35 200 $см^{-1}$) приписан переходу $\pi - \pi^*$. Отсутствие полосы перехода $n - \pi^*$ в воде и спирте авторы объясняют образованием водородной связи, стабилизующей неподеленную пару электронов атома O. Силы осцилляторов оценены в 0,012 ($n - \pi^*$) и 0,173 ($\pi - \pi^*$). Отношение этих значений такое же, как в пиридине. В парах наблюдалось 4 области поглощения: 1-я — резкая колебательная структура полосы O—O у 29 291 $см^{-1}$, соответствующей $n - \pi^*$ переходу; 2-я — континуум с максимумом у 35 960 $см^{-1}$, соответствующий переходу $\pi - \pi^*$; 3-я — колебательная структура полосы O—O у 43 884 $см^{-1}$ (переход $n - \pi^{**}$), и 4-я — континуум, соответствующий переходу $\pi - \pi^{**}$ (π^{**} — уровень, лежащий выше π^*-уровня, связанного с поглощением в 1-й и 2-й областях). Две области поглощения из перечисленных четырех появляются благодаря возбуждению несвязывающего электрона, а другие две из-за возбуждения π-электрона. В спектре смеси паров наблюдаются переходы $n - \pi^*$ и $\pi - \pi^*$. Авторы заключают, что в р-рах и смеси паров образуются водородные связи N-окиси пиридина со спиртом или водой. Е. П.

6123. Влияние напряжения в кольце на ультрафиолетовые спектры α,β-ненасыщенных карбонильных соединений. Шуберт, Сунни (The effect of ring strain on the ultraviolet spectra of α,β-unsaturated carbonyl compounds. Schubert W. M., Sweeney W. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2297—2300 (англ.)

При переходе молекулы под действием кванта света из нейтр. основного состояния в диполярное, возбужденное время перехода электрона гораздо меньше времени, необходимого на перемещение ядер, соответствующее новому расположению связей. Поэтому при наличии напряжений в местах молекулы, являющихся донорами или акцепторами электронов, энергия возбуждения таких соединений, по сравнению с аналогичными ненапряженными, должна быть соответственно меньше или больше, поскольку уменьшение электронной плотности ослабляет напряжения, а увеличение — усиливает. На этом основании выведено общее правило: «Если молекула напряжена в одной своей части, то переход в диполярное возбужденное состояние должен требовать, по сравнению с аналогичным ненапряженным соединением, меньше энергии (батохромный сдвиг) в случае, когда смещение электрона происходит от места напряжения, и большей энергии (гипсохромный сдвиг), когда смещение направлено к напряженному месту молекулы». Поскольку в соединениях с карбонильной группой электронные смещения всегда направлены в ее сторону, то для проверки выведенного правила сопоставлены литературные данные по $\lambda_{макс}$ различных циклич. α,β-ненасыщ. карбонильных соединений, содержащих группы CO в цикле и вне его. В соответствии с правилом, $\lambda_{макс}$ соединений, в которых напряжению подвергается связь —C=C—, сдвинута батохромно по сравнению с $\lambda_{макс}$ аналогичных ненапряженных соединений [напр., $\lambda_{макс}$ ацетилциклопентена (239 *мμ*) больше $\lambda_{макс}$ ацетилциклогексена (232 *мμ*)], тогда как соединения, в которых напряжена группа C=O, дают гипсохромный сдвиг, напр. $\lambda_{макс}$ инданона (244 *мμ*) и циклопентенона (218 *мμ*), соответственно больше $\lambda_{макс}$ α-тетралона (248 *мμ*) и циклогексенона (224,5 *мμ*). Н. С.

6124. Спектры поглощения галоидозамещенных нитробензолов в ближней ультрафиолетовой области. Унгнаде (Near ultraviolet absorption spectra of halogenated nitrobenzenes. Ungnade Herbert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1601—1603 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения в области 208—400 *мμ* (в сп.): *о*-, *м*- и *п*-фторнитробензолов, *о*-, *м*- и *п*-хлорнитробензолов, *о*-, *м*- и *п*-бромнитробензолов и *о*-, *м*- и *п*-иоднитробензолов. Приведены кривые поглощения. В спектрах всех соединений наблюдаются две более интенсивные полосы в области 260 и 210 *мμ* и слабые полосы около 310 *мμ*. Интенсивность полос в области 260 *мμ* возрастает в ряду: орто, мета, пара. С увеличением ат. веса галоида интенсивность полосы 260 *мμ* в орто- и мета-изомерах падает (особенно в орто-изомерах), в пара-изомерах — возрастает, причем полоса смещается в длинноволновую область. При сопоставлении полученных данных с данными для нитробензола, алкилнитробензолов и других сделан вывод, что полоса 260 *мμ* характеризует хромофор нитробензола и изменение ее интенсивности связано со стерич. эффектом. Слабые полосы при 310 *мμ* отнесены к электронному переходу, запрещенному в нитробензолах, их интенсивность практически не зависит от стерич. эффекта. Полосы в области 220 *мμ* наиболее интенсивны в мета-изомерах, наименее в пара-изомерах; в связи с близостью к границе измерений они обнаруживаются не всегда. Это вторая основная полоса связывается с переходом, аналогичным переходу в бензоле при 183 *мμ*. Е. П.

6125. Исследования спектров поглощения. III. Описание полос поглощения гауссовой функцией распределения ошибок. Йёргенсен (Studies of absorption spectra. III. Absorption bands as Gaussian error curves. Jørgensen Klixbüll Chr.), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 9, 1495—1501 (англ.)

Исследованы спектры поглощения р-ров некоторых соединений переходных элементов: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$. Показано, что форма наблюдаемых полос поглощения хорошо описывается функцией Гаусса вида $\varepsilon = \varepsilon_0 2^{-(\nu-\nu_0)^2/\delta^2}$, где δ — полуширина полосы поглощения, ν_0 — центр полосы в $см^{-1}$, ε_0 — интенсивность в максимуме. Сообщение II см. реф. 6103. В. А.

6126. Исследования спектров поглощения. IV. Некоторые новые полосы малой интенсивности в спектрах ионов переходных элементов. Йёргенсен (Studies of absorption spectra. IV. Some new transition group bands of low intensity. Jørgensen Chr. Klixbüll), Acta chem. scand., 1954, 8, № 9, 1502—1512 (англ.)

В спектрах поглощения ионов $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Co(C_2H_5)_3]^{3+}$, $[Co(NH_3)_3]^{3-}$, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ найдены слабые полосы, интерпретируемые автором как переходы с $\Delta S \geq 1$ внутри *d*-оболочки, возмущенные под действием молекулярных полей. Для указанных атомов теоретич. рассмотрены случаи октаэдрического строения комплексного иона. Исцользуя литературные данные по уровням d^n конфигураций (Moore C. E., Atomic Energy Levels. Nat. Bur. Stand. Circular, 1952, II, № 407) и теоретич. соотношение $dE/d\pi = k(N-2n/5)$, где E — энергия уровня атома, π — величина возмущения, n — число электронов в *d*-оболочке, N — характеристическая константа данного уровня, k — постоянная, имеющая одно и то же значение для ионов с октаэдрической конфигурацией, автор произвел отнесение для некоторых наблюдаемых полос к уровням свободного атома и оценил порядок величины возмущения. Сообщение V см. реф. 6104. В. А.

6127. Спектрохимическое исследование микроскопических кристаллов. VI. Поглощение света в неплоских комплексах с координационным числом четыре. Ямада, Цутида (Spectrochemical study of microscopic crystals. VI. Light absorption of nonplanar quadri-coordinated complexes. Yamada Shoichiro, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 7, 436—440 (англ.)

Исследованы спектры поглощения кристаллов Cs_2CuCl_4 (I), Cs_3CoCl_5 (II), $K_2Co(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ (III) в спирт. р-ре (99%). Для I, в котором $CuCl_4^{2-}$ имеет конфигурацию сплющенного тетраэдра, наблюдались максимумы поглощения: при $\nu \sim 69 \cdot 10^{13}$ $сек^{-1}$ (в *b*-поглощении) и $\nu \sim 70 \cdot 10^{13}$ $сек.^{-1}$ (в *c*-поглощении). Для II, содержащего тетраэдрич. ионы $CoCl_4^{2-}$, кривые *a*- и *c*-поглощения практически совпадают и имеют ряд максимумов. Авторы полагают, что полосы поглощения между $\nu = 45$ и $\nu = 85 \cdot 10^{13}$ $сек.^{-1}$ образуют одну серию, которая удовлетворительно описывается соотношением $\nu = \nu_0 + am - bm(m+1)$ (1), где $a = 4{,}37 \cdot 10^3$ $см^{-1}$, $b = 2{,}92 \cdot 10^2$ $см^{-1}$. Вывод (1) основан на предположении, что максимумы соответствуют переходам электронов комплексного аниона из состояний с колебательным квантовым числом 0 в возбужденное состояние с квантовым числом m, причем частота колебаний при этом не меняется. Вычислен-

ная в этих предположениях величина энергии диссоциации комплексного иона составляет 40,2 *ккал/моль*. Для III полученные кривые поглощения имеют максимумы при $\nu = 50$ и $\nu \sim 100 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$ Первая из этих полос отнесена к электронам, ответственным за координационную связь, а вторая — к иону NCS^-. Обнаружен заметный дихроизм, что указывает на значительное отклонение конфигурации $Co(NCS)^{2-}$ в этом кристалле от правильной тетраэдрич. III в спирт. р-ре дает кривую поглощения с рядом пиков, описываемую ур-нием (1) с $a = 4{,}8 \cdot 10^3$ *см*$^{-1}$ и $b = 4 \cdot 10^2$ *см*$^{-1}$, что для энергии диссоциации приводит к величине 34 *ккал/моль*. Неправильная тетраэдрич. конфигурация, обнаруженная в кристаллах I и III, по мнению авторов, служит доводом в пользу существования типа гибридизации связывающих орбит для $CuCl^{2-}_4$ и $Co(NCS)^{2-}$, промежуточного между плоской гибридизацией и тетраэдрической. Сообщение V, РЖХим, 1955, 18135. М. К.

6128. Спектры поглощения металлов в растворах. Блейдс, Ходжинс (Absorption spectra of metals in solution. Blades H., Hodgins J. W.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 2, 411—425 (англ.)

Исследованы спектры поглощения р-ров Li, Na, K и Ca в жидком NH_3 и CH_3NH_2, Li и K в $C_2H_5NH_2$, Na и K в смеси $NH_3 + CH_3NH_2$ и Na в смеси $NH_3 + C_2H_5NH_2$. В спектрах р-ров всех исследованных металлов в NH_3 при $\sim$—60° наблюдается одна полоса поглощения при $\sim$ 6650 *см*$^{-1}$ с полушириной 2950 *см*$^{-1}$. У р-ров в метиламине имеется полоса при 15 300 *см*$^{-1}$ (Na) или $\sim$ 7680 *см*$^{-1}$ (Ca, Li). В случае K в метиламине наблюдаются две полосы (12 200 *см*$^{-1}$ и 15 300 *см*$^{-1}$ при —62°), а в этиламине одна (15 300 *см*$^{-1}$). В спектрах р-ров в смеси $NH_3 + CH_3NH_2$ наблюдаются две полосы для Na (7300 *см*$^{-1}$ и 15 300 *см*$^{-1}$) и одна для K (7500 *см*$^{-1}$ при — 72°). Исследовалось влияние т-ры и конц-ии на положение полос и их интенсивность. Наблюдаемые спектры интерпретируются как переходы электронов внутри потенциальных ячеек (ям), образованных молекулами р-рителя. Указывается на 6 возможных типов таких ячеек, объясняющих появление полос поглощения в различных областях спектра. В жидком аммиаке ячейка образована молекулами NH_3 и поэтому спектры всех р-ров идентичны. При переходе к аминам возможно образование ячеек как аминного типа (границы ячейки состоят из групп NH_2), при которых наблюдаются полосы $\sim$ 7680 *см*$^{-1}$, так и алифатич. типа, объясняющих появление полос поглощения при $\sim$15 000 *см*$^{-1}$, и, кроме того, ряда ячеек промежуточного типа. Образование тех или иных типов ячейки существенно зависит от природы растворенного металла и т-ры, что и обусловливает наблюдаемую лабильность спектров. Из температурной зависимости полос поглощения при 7300 и 15 300 *см*$^{-1}$ найдено, что ячейка аминного типа, ответственная за появление первой полосы поглощения, на $\sim$ 0,2 *эв* глубже ячейки алифатич. типа. Глубина ячейки первого типа оценена в $\sim$ 2 *эв*. Поскольку отличие в глубинах ячеек гораздо меньше глубины каждой из них, авторы заключают, что полосы поглощения обусловлены переходами на высшие энергетич. уровни, а не отрывом электрона из ячейки. В. А.

6129. Спектры флуоресценции продуктов конденсации салицилового альдегида и их солей. I. 2-(*o*-оксифенил)-бензтиазол. Хольцбехер [Fluorescenz-spektren der Kondensationsprodukte des Salicylaldehyde und ihrer Salze. I. 2-(*o*-Oxyphenyl)-Benzthiazol. Holzbecher Z.], Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 1, 59—66 (нем.; резюме русс.)

См. РЖХим, 1955, 13388.

6130. Спектральное испускание сложных жидких фосфо́ров. Розер (Spectral emission of composite liquid phosphors. Roser Francis X.), Science, 1955, **121**, № 3153, 806—808 (англ.)

Сопоставление спектров испускания в видимой области сложных жидких фосфо́ров — р-ров в *м*-ксилоле 3 *г/л n*-трифенила (I) или 3 *г/л* I и до 10 *г/л* дифенилгексатриена (II), возбужденных γ-лучами (Co^{60}) и УФ-светом, показало, что эти спектры идентичны. Получены также спектры поглощения фосфо́ров. Из кривых распределения интенсивности в спектре от 3000 до 6000 А видно, что при оптимальной конц-ии II происходит полное смещение от спектра первичного фосфо́ра к спектру вторичного фосфо́ра. Е. П.

6131. Успехи исследований в далекой ультрафиолетовой области. Водар, Роман (Progrès récents dans l'étude de l'ultraviolet lointain. Vodar B., Romand J.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 429—445 (франц.; резюме англ., нем.)

Обзор методов получения спектров поглощения и испускания в области до 900—1000 А. Е. П.

6132. Нормальные колебания бензола. Какиути (ベンゼンの基準振動について. 垣内祐三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 2, 143—146 (япон.)

Силовое поле в молекуле бензола описывается с помощью потенциальной функции Юрея — Бредли, содержащей первые степени и квадраты валентных колебательных координат и изменений расстояний между несвязанными атомами С и С и Н. При преобразовании потенциальной функции к координатам симметрии она принимает вид квадратичной. Составлены вековые ур-ния для плоских колебаний A_{1g}, A_{2g}, B_{1u}, B_{2u} и E_{1g}, E_{2u} бензола. В эти ур-ния подставлены опытные значения частот (кроме B_{2u}) C_6H_6 и C_6D_6, найденные ранее (Ingold C. K. и др., J. Chem. Soc., 1946, 222). Решение ур-ний, при отделении частот CH и CD, позволяет определить систему силовых постоянных, используемую для расчета частот *симм*-$C_6H_3D_3$, *n*-$C_6H_4D_2$, *n*-$C_6H_2D_4$. Численные значения (10^5 *дн/см*) следующие: CC 5,46; CH 4,56; CCC 0,41; CCH 0,37 (угол связи CH с биссектрисой внешнего угла CCC); силовые постоянные для первых и вторых степеней несвязанных атомов C — 0,13 и 0,37 и несвязанных атомов C и H 0 и 0,54. В квадратичной потенциальной функции силовые постоянные равны: CC 6,82; CH 5,30; CCC 0,645; CCH 0,860; CC, CC 0,311; CC,CCC 0; CC,CH 0,400; CH,CCC — 0,194; CC, CCH 0,271. Отрицательное значение постоянной, равное —0,13, указывает на отталкивание между атомами углерода в мета-положении. Силовая постоянная CC, равная 5,46, превышает соответствующее значение в этане (2,8), что указывает на более высокий порядок связи CC в бензоле. М. К.

6133. Потенциальные и динамические константы соединений ряда $GeCl_nPr_{4-n}$. Галова (Potenciální a dynamické konstanty látek řady $GeCl_nBr_{4-n}$. Hálová Olga), Chem. listy, 1955, **49**, № 5, 640—647 (чеш.)

С помощью методики, аналогичной примененной ранее (РЖХим, 1955, 101) для расчетов молекул типа $SiCl_nBr_{4-n}$, рассчитаны потенциальные и динамич. константы молекул типа $GeCl_nBr_{4-n}$ ($n = 0 - 4$). Значения частот, найденных с использованием определенных констант, сравнены с литературными данными. Установлено хорошее согласие между теоретич. и эксперим. значениями частот. Kačena V.

6134. Новое доказательство существования повернутой формы 1,2-дихлорэтана. Мидзусима, Накагава, Итисима, Миядзава (Further evidence for the existence of the gauche-form of 1,2-dichloroethane. Mizushima San-

ichiro, Nakagawa Ichiro, Ichishima Isao, Miyazawa Tatsuo), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 9, 1614 (англ.)

Проведенный авторами расчет нормальных колебаний 1,2-дихлорэтана показал, что частоты 880 и 941 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям C—C—H повернутой (на 120°) формы. Если бы менее стабильная форма была бы не повернутым на 120°, а *цис*-изомером, то соответствующие частоты равнялись бы 937 $см^{-1}$ для A_2 и 742 $см^{-1}$ для B_2. Помимо того, что последнее из этих значений противоречит опыту, в спектре *цис*-формы вообще проявлялось бы только одно колебание, так как колебание A_2 было бы запрещено правилами отбора. Это доказывает, что менее стабильная форма повернута не на 180, а на 120°. Авторы считают, что этот вывод распространяется и на координационные соединения с аддендами типа $XH_2C—CH_2X$. О. П.

6135. Инфракрасный спектр поглощения TeF_6 в области 25—40 μ. Гонт (The infra-red spectrum of TeF_6 from 25—40 μ. Gaunt J.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 7, 893—894 (англ.)

В поисках полосы ν_4 TeF_6 ИК-спектр последнего был исследован в области 25—40 μ с призмой CsBr. Найдена интенсивная полоса поглощения с *P*-, *Q*- и *R*-ветвями при 318, 325 и 330 $см^{-1}$, которая отнесена к колебанию ν_4. Положение ее согласуется со значением 327 $см^{-1}$, предсказанным ранее на основании разностных тонов (РЖХим, 1954, 24895; 1955, 54419). В. А.

6136. Структура молекулы оксамида. Миядзава (オキザミドの分子構造．宮澤辰雄），日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 1, 86—89 (япон.)

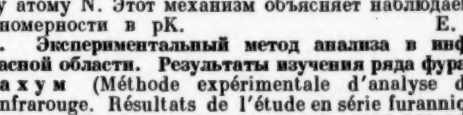
Получен ИК-спектр поглощения в области 500—3600 $см^{-1}$ и спектр комб. расс. оксамида. Дано следующее отнесение частот в $см^{-1}$ (I — спектр комб. расс., II — ИК-спектр): I 448 (A_g), II 640(B_u), деф. кол. C = O; I 1100, II 788, 1205, 1608, деф. кол. NH_2; I 800, деф. кол. C — C; I 1493, II 1350, вал. кол. C — N; I 1692, II 1661, вал. кол. C=O (A_g и B_u), 3160 и 3370, симм. и асимм. вал. кол. NH_2 (B_u). На основе данного отнесения частот и сопоставления с результатами для ацетамида и пропионамида, а также вычисленного числа колебаний в *транс*-, *цис*- и промежуточной формах авторы считают, что в исследовавшемся кристаллич. образце молекулы находились в *транс*-форме, которая наиболее устойчива из-за стерич. препятствий электростатич. взаимодействия обеих амидных групп и резонанса. Предполагается наличие водородной связи в кристаллах. Е. П.

6137. Исследования амидной группы с помощью инфракрасных спектров. I. N-метилацетамид и сходные вещества. Гирер (Ultrarot-Untersuchungen an der Amidgruppe. I. N-Methyl-acetamid und Vergleichsstoffe. Gierer A.), Z. Naturforsch., 1953, 8b, № 11, 644—654 (нем.)

С помощью ИК-спектров поглощения исследованы возможные типы водородных связей в кетонной и енольной формах производных ацетамида. Приведены кривые поглощения от 650 до 4000 $см^{-1}$ в газообразном и жидком состояниях и в р-рах: для фиброина шелка (I), N-метилацетамида (II), N-этилацетамида (III), диметилацетамида (IV), дейтерометилацетамида $CH_3·COND·CH_3$ (V), ацетиминоэтилового эфира $CH_3·C(OC_2H_5)NH$ (VI). У растянутого I наблюдается нормальная полоса NH 3290 $см^{-1}$ и вторая полоса 3100 $см^{-1}$, а в области частот двойных связей — две полосы 1660 и 1540 $см^{-1}$. В газообразном II есть полоса NH 3500 $см^{-1}$. При дейтерировании II эта полоса смещается к 2580 $см^{-1}$; кроме того, при дейтерировании II и III исчезают полосы 1490 и 1250 $см^{-1}$ и появляются полосы 1440 и 1390 $см^{-1}$. В жидком IV частота C = O смещена до 1650 $см^{-1}$. В ассоциированных жидких II и III наблюдаются полосы 3290, 3100, 1660 и 1560 $см^{-1}$, а у дейтеропроизводных — 2450, 2410 и 1480 $см^{-1}$. При растворении и при повышении т-ры интенсивность полос 3290 и 3100 $см^{-1}$ уменьшается и появляется узкая полоса 3470 $см^{-1}$. Нарушение ассоциации сопровождается также появлением полосы 1490 $см^{-1}$ (в D-соединениях 1440 $см^{-1}$) вместо 1560 (или 1480) $см^{-1}$. Автор указывает, что появление в ассоциированном состоянии двух полос NH (или OH) не может быть объяснено *цис-транс*-изомерией. Автор возражает также против предположения о том, что полоса 1560 $см^{-1}$ относится ко второй связи N — H в ионной форме, и относит эту полосу к дублету, возникающему вследствие взаимодействия деформационных колебаний NH и NCH_3. Две формы ассоциатов отличаются, по мнению автора, значением угла NH . . . O = C: вытянутая и изогнутая формы. Эти выводы подтверждаются тем, что у VI с енольной группой полосы 1560 $см^{-1}$ нет. Из зависимости интенсивности от конц-ии найдена константа ассоциации $K = 0{,}29$ $см^3/мг$. Е. П.

6138. Инфракрасные спектры этилендиаминотетрауксусной кислоты и ее ди- и тетранатриевых солей. Чапман (The infrared spectra of ethylenediaminetetra-acetic acid and its di-and tetra-sodium salts. Chapman D.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1766—1769 (англ.)

Для проверки предложенного ранее (Schwarzenbach, Ackermann, Helv. Chim. Acta, 1947, 30, 1798) механизма ионизации этилендиаминотетрауксусной к-ты (I) сняты ее ИК-спектры в области 650—3000 $см^{-1}$, а также спектры ее ди- и тетранатриевых солей (II и III). В спектре II наблюдались колебания как карбоксильной группы, так и карбоксилатного иона, а в спектре I — только колебания карбоксильной группы, так что к-та не имеет бетаиновой структуры. Дана следующая интерпретация частот ($см^{-1}$): I 1698, II 1668 (C = O); III 1597, II 1637 (O ⋯ C ⋯ O); I 1318, II 1315 (C(=O)=O); III 709, II 712 (C(=O)=O). Предложенный в цитированной работе механизм ионизации с первоначальным отрывом протонов от двух карбоксильных групп отвергается наличием в спектре II полос C=O (1668) и поглощением, характерным для ассоциированной группы COOH. В III все 4 карбоксильные группы ионизованы. На основании полученных данных автор полагает, что ионизация происходит следующим путем: первый и второй протоны смещаются с противоположных концов молекулы, которая может считаться двухосновной к-той и II имеет структуру

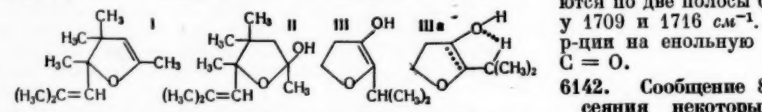


Третий протон удаляется от карбоксил — карбоксилатного звена, а четвертый протон перемещается к ближайшему атому N. Этот механизм объясняет наблюдаемые закономерности в pK. Е. П.

6139. Экспериментальный метод анализа в инфракрасной области. Результаты изучения ряда фурана. Нахум (Méthode expérimentale d'analyse dans l'infrarouge. Résultats de l'étude en série furannique. Nahum Robert), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 19, 1898—1900 (франц.)

Кратко сообщается о возможности идентификации связи C=C в дигидрофурановом цикле по ИК-спектрам в областях 1580—1620, 900—1050 и 3050—3100 $см^{-1}$. Сопоставление ИК-спектров тетрагидрофурана, тетра-

гидрофурфурилового спирта, 3,4- и 2,5-дигидрофуранов, фурана, фурфурилового спирта, фурфурола, фуранкарбоновой к-ты, циклопентадиена, фульвена, диметилфульвена, дигидропирана, а также I, II и III привело к следующим выводам: а) частота C=C дигидрофуранового кольца расположена в области ~ 1600 $см^{-1}$ с переменной интенсивностью, в зависимости от взаимного расположения кислорода и связи C = C, а также метильных групп; в дигидропиране частоты C = C расположены при ~ 1630 $см^{-1}$; б) в тетрагидрофуране и дигидрофуранах наблюдаются интенсивные полосы



~900—1050 $см^{-1}$, значительно ослабленные в фуране; в I и III они смещены и их положение зависит от заместителей; в) частоты в области выше 3050 $см^{-1}$, наблюдаемые в этих же соединениях, не найдены в III; это указывает на то, что в III связь C=C имеет этиленовый характер; г) двойная полоса в области связей OH 3560—3491 $см^{-1}$ малой интенсивности позволяет предполагать в III наличие внутримолекулярной связи типа IIIa, что объясняет также смещение частоты C = C до 1620 $см^{-1}$. Ю. Е.

6140. Инфракрасные спектры поглощения паров α-и β-монодейтеро- и α, α′-дидейтерофурана. Теплоемкость и энтропия фурана. Бак, Бродерсен, Хансен (Infrared absorption spectra of α and β monodeutero, and α, α′ dideutero furan vapours. Heat capacity and entropy of furan. Bak Børge, Brodersen Svend, Hansen Lise), Acta chem. scand., 1955, 9, № 5, 749—762 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения α- и β-монодейтеро- и αα′-дидейтерофуранов в области 400—3300 $см^{-1}$. Дано следующее отнесение основных частот в колебательном спектре фурана ($см^{-1}$): A_1 720, 995, 1067, 1140, 1384, 1490, 3124, 3124; B_1 874, 1181, 1268, 1460, 1586, 3163, 3163; A_2 550, 660, 1030; B_2 601, 774, 838; остальные частоты интерпретированы как обертоны и составные частоты. У α- и β-монодейтерофуранов (β в скобках) к основным отнесены следующие частоты ($см^{-1}$): $A'A$ 699 (720), 912 (886), 1005 (1021), 1089 (1061), 1317 (1295), 1456 (1483), 3128 (3130), 3128 (3130); $A'B_1$ 805 (829), 1169 (1171), 1230 (1242), 1372 (1367), 1598 (1577), 2349 (2332), 3166 (3161); $A''A_2$ 515 (547), 657 (646), 860 (849); $A''B_2$ 600 (601), 738 (729), 815 (799). У αα′-дидейтерофурана: A_1 698, 782, 1019, 1077, 1317, 1434, 2366, 3129; B_1 667, 1162, 1212, 1369, 1550, 2412, 3265; A_2?; B_2 505, 678, 798. С помощью принятого отнесения частот в приближении жесткого ротатора — гармонич. осциллятора вычислены значения C_p (в интервале 317,25—487,20° K), S (при 279,16° K 63,03), — $(G° - H°_0)/T$ (в интервале 273,16—800° K). Е. П.

6141. Исследование полосы комбинационного рассеяния, характеристичной для колебаний карбонильных групп кетонов в области 1700 $см^{-1}$. Гре, Ботро (Étude de la bande de diffusion Raman caractéristique de la vibration du groupement carbonyle des cétones dans la région 1700 cm^{-1}. Gray Élie, Bottreau Marie-Madeleine), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22, 2134—2136 (франц.)

При помощи спектрографа с $F/4,7$ исследованы полосы C = O в спектрах комб. расс. кетонов, характеризующиеся обычно значительной шириной. В спектре циклопентанона обнаружены две полосы комб. расс. у 1740 $см^{-1}$, отнесенная к колебаниям свободных групп C = O в кетонной форме, и у 1720 $см^{-1}$, приписанная колебаниям групп C = O, образующих водородную связь с гидроксилом в енольной форме. Это предположение подтверждается тем, что при действии азотистокислой ртути (Zappi H., Bull. Soc. chim., 1932, **51**, 54, 1258) обнаруживается енольная форма циклопентанона. В спектрах других кетонов (ацетофенон, циклогексанон, метаметилциклогексанон, диизобутилкетон) наблюдаются две полосы с максимумами, отстоящими друг от друга на 8 $см^{-1}$, так что широкая полоса оказалась двойной вследствие кето-енольной таутомерии. Кроме того, обнаружены слабые полосы C = C при 1650—1660 $см^{-1}$. В спектре диизобутилацетона имеются по две полосы C = C у 1630 и 1665 $см^{-1}$ и C = O у 1709 и 1716 $см^{-1}$. У бензофенона, который не дает р-ции на енольную форму, наблюдается одна полоса C = O. Е. П.

6142. Сообщение 8. Спектры комбинационного рассеяния некоторых ароматических углеводородов. Алексанян В. Т., Стерин Х. Е., Либерман А. Л., Михайлова Е. А., Приницникова М. А., Казанский Б. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 2, 225—233

Исследованы спектры комб. расс. с колич. измерениями интенсивности изопропил-, *н*-бутил-, *втор*-бутил-, 1-метил-2-этил-, 1,2-, 1,3- и 1,4-диизопропил-, 1,2,4-триметил-, 1,2,4,5-тетраметил-, 1,3,5-триметил-2-этил-, 1,3,5-триметил-2-пропил-, 1,3,5-триметил-2-аллилбензолов и β-метилнафталина. В спектрах *о*-и *п*-диизопропилбензолов найдены те же линии, которые ранее были приняты характеристичными для диалкилбензолов (РЖХим, 1955, 43204), в спектре метаизомера отсутствует линия в области 520—530 $см^{-1}$, которая была принята ранее (см. предыдущую ссылку) за характерную для 1,3-диалкилгомологов бензола; кроме того, отмечено общее понижение интенсивности линий спектра по сравнению с другими соединениями этого ряда. В спектрах этил-, пропил- и аллилмезитиленов отмечен ряд линий, имеющих устойчивые частоты и интенсивности, на основании чего авторы считают возможным считать эти линии характерными для этого типа замещения; в спектре β-метилнафталина отмечена интенсивная линия 1380 $см^{-1}$, характерная для нафталина и его гомологов. Отмечено, что в области частот 2700—3100 $см^{-1}$ у всех изученных в-в с увеличением числа заместителей наблюдается ослабление линий 3045—3065 $см^{-1}$, интерпретируемых как частоты валентных колебаний $C_{аром}$ —H, с одновременным усилением других линий, особенно линии 2920 $см^{-1}$ (спектры три- и тетралкилгомологов бензола); а также ослабление (иногда исчезновение) линии 3035 $см^{-1}$, наблюдаемой у всех моноалкилгомологов бензола. Сообщение 7, РЖХим, 1955, 7012. М. П.

6143. Спектры комбинационного рассеяния света в области полосы поглощения. Куцына Л. М., Шорыгин П. П., Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 6, 682—683

Описана попытка получения спектров комб. расс. ряда окрашенных органич. соединений различного типа при возбуждении линией Hg λ 4358A, попадающей в область полосы поглощения. Спектры комб. расс. р-ров флуоренона, антрахинона, антрона, азобензола, 3-нитродиметиланилина получить не удалось. Спектры комб. расс. нитрозо- и нитросоединений получаются легко. В спектре 4-нитрозодиэтиланилина, имеющего интенсивную полосу поглощения 4200 A, наблюдаются 6 четких линий, в спектре р-ра нитрозобензола, полоса поглощения которого лежит дальше, наблюдается такое же число линий, среди них — линии бензольного кольца 1004 и 1594 $см^{-1}$ и, повидимому, нитрозогруппы (1448 и 1510 $см^{-1}$). Исследование спектров поглощения 4-нитрозодиэтиланилина в области 3000—4500 A в различных агрегатных состояниях показало,

что первая интенсивная полоса поглощения этого соединения (4200 А) не имеет тонкой структуры, это объясняется, вероятно, малым временем жизни возбужденного состояния молекулы. Авторы указывают, что спектры комб. расс. могут быть получены легче в области более интенсивных и широких полос поглощения. М. П.

6144. **Исследование строения $TeCl_4 \cdot AlCl_3$ и $SeCl_4 \cdot AlCl_3$ с помощью спектров комбинационного рассеяния. Гердинг, Хаутграф** (Investigation of the structure of the compounds $TeCl_4 \cdot AlCl_3$ and $SeCl_4 \cdot AlCl_3$ by means of the Raman effect. Gerding H., Houtgraaf H.), Recueil. trav. chim., 1954, 73, № 9-10, 759—770 (англ.)

На основании предыдущих работ (РЖХим, 1955, 45285; 1956, 3401) можно ожидать существования в системах $TeCl_4$—$AlCl_3$ (I) и $SeCl_4$—$AlCl_3$ (II) ионных форм вида $TeCl_3^+ \cdot AlCl_4^-$ и $SeCl_3^+ \cdot AlCl_4^-$. Для выяснения этого вопроса получены спектры комб. расс. I и II с качеств. поляризационными измерениями (для I) в твердом и жидком состояниях. В кристаллич. состоянии найдены частоты (в $см^{-1}$): I 139 (6, ш.), 168 (0), 185 (1), 208 (0), 228 (1—2), 342 (12, пол.), 367 (16 пол.), 391 (30, пол.), 418, 434 (1), 464 (6), 487 (0), 506, 528 (0—1), 581 (0); II 186 (1, ш.), 234 (0, пол.); 343 (2), 395 (6), 416 (10), 456 (1), 492 (0—1). Сопоставление частот, их интенсивности и поляризации показало большую вероятность ионного строения I и II, в частности в I частота 343 $см^{-1}$ относится к $AlCl_4^-$, а 367 и 390 $см^{-1}$ к $TeCl_3^+$, первая частота наблюдается также в II, что подтверждает ее отнесение. Частоты 345 и 416 $см^{-1}$ II относятся к $SeCl_3^+$. Для $TeCl_3^+$ рассчитаны силовые постоянные на основании отнесения: $v_1 = 391$, $v_6 = 185$, $v_{2,4} = 367$, $v_{3,5} = 139$ и симметрии C_{3v}. Найдены $f_{Te-Cl} = 2{,}26$, $f_{ClTeCl} = 0{,}2 \cdot 10^{-5}$ *дн/см*. Ю. Е.

6145. **Температурная зависимость интенсивностей стоксовых линий комбинационного рассеяния первого порядка. Бобович Я. С.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 2, 219—220

См. РЖХим, 1956, 3178, 3179.

6146. **К исследованию влияния растворителей на частоты валентных колебаний в инфракрасных спектрах. Жозьен, Лакомб** (Contribution à l'étude de l'influence des solvants sur les fréquences de valence mesurées par spectroscopie infrarouge. Josien Marie-Louise, Lascombe Jean), C. r. Acad. sci., 1954, 238, № 25, 2414—2416 (франц.)

Сделана попытка объяснения наблюдаемых отклонений от предположенной ранее (Bauer, Magat, J. Phys. Rad., 1938, 3, 319) зависимости $\Delta\nu/\nu = K(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, где ν — частота колебания в газе, $\Delta\nu$ — ее понижение при растворении, ε — диэлектрич. проницаемость р-рителя, K — постоянная. Тот факт, что для неполярных р-рителей это соотношение выполняется, показывает, что ε при низких частотах правильно передает влияние электростатич. поля, обусловленного электронной поляризацией р-рителя. Для полярных р-рителей имеют место такие же отклонения и от линейной зависимости $\Delta\nu/\nu$ от $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$. В случае неассоциированных в-в отклонения от последней зависимости могут служить для оценки влияния ориентационной электростатич. поляризации р-рителя на колебательные частоты. Е. П.

6147. **Асимметрический ротатор. XII. Инфракрасный спектр сероводорода от 7480 до 7880 $см^{-1}$. Ордуэй, Кросс, Бэр** (Asymmetric rotor. XII. The infrared spectrum of hydrogen sulfide from 7480 to 7880 cm^{-1}. Ordway Girard L., Cross Paul C., Bair Edward J.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 3, 541—543 (англ.)

В спектре поглощения H_2S при пути поглощения 42 *м* в области 7480—7880 $см^{-1}$ наблюдалось ~200 линий, которые отнесены к трем уровням резонирующих пар $(v_1, v_2, v_3) = (201)$ (003) и (102) (300). Были определены следующие вращательные постоянные (в $см^{-1}$): для (201) $\nu_0 = 7576{,}3$; $A' = 9{,}97$; $B' = 8{,}54$ и $C' = 4{,}55$; для (300) соответственно 7751,9; 10,08, 8,52 и 4,54; для (003) 7779,2; 9,80; 8,68 и 4,57. Предполагается, что постоянные для (102) такие же, как и для (201). Приведены кривые поглощения. Сообщение XI, РЖХим, 1954, 12399. Е. П.

6148. **Переход между уровнями *l*-дублета в HCN в области 10 *см*. Колльер** (Direct *l*-doublet transition of HCN in the 10-centimeter wavelength region. Collier Robert J.), Phys. Rev., 1954, 95, № 5, 1201—1202 (англ.)

Исследован переход между уровнями *l*-дублета HCN во вращательном состоянии $J = 3$ и первом возбужденном деформационном колебательном состоянии $v_2 = 1$. Наблюдался переход, соответствующий $\Delta M = 0$. Взаимодействие квадрупольного момента ядра N^{14} с электрич. полем должно расщеплять каждый уровень *l*-дублета HCN на три, однако наблюдался лишь обладающий наибольшей интенсивностью переход $\Delta F = 0$ при частоте $\nu_0 = 2693{,}21 \pm 0{,}08$ *Мгц*. Коэфф. поглощения $\alpha = 3 \cdot 10^{-8}$ $см^{-1}$. Исходя из теоретич. ф-лы $\nu_0 = qJ(J+1)$, автор нашел $q = 224{,}434 \pm 007$ *Мгц*. Т. Б.

6149. **Спектры TCl и TBr в диапазоне 1—2 *мм*. Беррес, Горди, Бенджамин, Ливингстон** (One-to-two millimeter wave spectra of TCl and TBr. Burrus Charles A., Gordy Walter, Benjamin Ben, Livingston Ralph), Phys. Rev., 1955, 97, № 6, 1661—1664 (англ.)

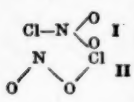
С помощью описанной ранее методики (РЖХим, 1955, 33854; 48295) измерены частоты компонент перехода $J = 0 \to 1$ в TCl^{35} (I) и TCl^{37} (II) при $\lambda = 1{,}36$ *мм* и TBr^{79} (III) и TBr^{81} (IV) при $\lambda = 1{,}74$ *мм*. Обнаружены три компоненты, обусловленные квадрупольным взаимодействием ядер Cl или Br и соответствующие $F \to F' = {}^3/_2 \to {}^3/_2$; ${}^3/_2 \to {}^5/_2$ и ${}^3/_2 \to {}^1/_2$. Для определения постоянных были использованы значения D и α_e, вычисленные из ИК-спектров DCl (РЖХим, 1954, 23106) и HBr (Thompson и др., Spectrochim. acta, 1952, 5, 311), умноженные на квадрат отношения приведенных масс соответствующих молекул для D и на указанное отношение в степени ${}^3/_2$ для α_e. Найденные значения

	I	II	III	IV
$\nu_0(0 \to 1)$ *Мгц*	222143,78	221195,40	172499,05	172343,23
B_0 *Мгц*	111075,76	110601,53	86252,24	86174,33
B_e *Мгц*	112032,0	111550,6	86947,2	86868, 8
D *Мгц*	1,93,	1,91,	1,36	1,36
α_e *Мгц*	1912	1898	1390	1389
r_0 А	1,28003	1,28002	1,42012	1,42011
r_eА	1,27456	1,27456	1,41443	1,41442
eQq (Cl, Br) *Мгц*	67,0±0,6	53,0±0,6	530±2	443±2

постоянных приведены в таблице. При пренебрежении эффектами гибридизации и перекрывания заряда ионный характер связи в HCl может быть оценен по значению eqQ (одинаковому для TCl и HCl) в 39%. Используя значения B_e для DBr (РЖХим, 1955, 48295), авторы получили отношение масс T и D $m_T/m_D = 1{,}49747$ в хорошем соответствии с величиной, определенной другими путями. Т. Б

6150. Микроволновой спектр и структура хлористого нитрила. Миллен, Синнотт (The microwave spectrum and structure of nitryl chloride. Millen D. J., Sinnott K. M.), Chemistry and Industry, 1955, № 19, 538 (англ.)

С целью выбора между пирамидальной (I) и плоской (II) структурами хлористого нитрила



исследован микроволновой спектр в диапазоне 8500 — 27500 *Мгц*. Интерпретированный для малых J спектр I указывает на плоскую структуру молекулы, так как величина $I_a + I_b - I_c = 1{,}22$ ат. ед. массы $\times A^2$ мала. Отсутствие состояний, для которых полная собственная функция антисимметрична относительно перестановки атомов кислорода C_2^a, также свидетельствует о плоской структуре. Получены значения моментов инерции $I_a = 38{,}851$; $I_b = 97{,}882$ и $I_c = 135{,}51$ ат. ед. массы $\times A^2$. Т. Б.

6151. Микроволновой спектр бромистого этила. Уагнер, Солимен, Дейли (Microwave spectrum of ethyl bromide. Wagner R. S., Solimene N., Dailey B. P.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 599 (англ.)

Изучались вращательные переходы $C_2H_5Br^{79}$ (I) и $C_2H_5Br^{81}$ (II) в области 21—22 *кМгц*. Найдены значения вращательных постоянных: I $B = 3804{,}82$; $C = 3522{,}21$ *Мгц*; II $B = 3781{,}92$; $C = 3502{,}50$ *Мгц*, что примерно совпадает с рассчитанными значениями вращательных постоянных, если принять $d_{C-C} = 1{,}5508$ Å; $d_{C-Br} = 1{,}940$ Å; $\angle CCBr = 110°30'$, $d_{C-H} = 1{,}03$ Å; $\angle CCH = 109°28'$ (в CH_3) и $\angle HCH = 110°48'$ (в CH_2Br). Вдоль оси A $eQq = 410$ *Мгц* (I) и 346 *Мгц* (II), так что eqQ вдоль связи C — Br равно соответственно 530 и 447 *Мгц*. Это превышает значения, полученные для твердого состояния, и свидетельствует о возрастании на 7% ионного характера связи C—Br при переходе от газообразного к твердому состоянию. Сравнение со значением eqQ для CH_3Br показывает увеличение ионного характера связи C — Br с ростом длины цепи. При s-характере связи C — Br в C_2H_5Br в 15% ионный характер оценен в 19%. Исследование интенсивности переходов в первом возбужденном состоянии крутильных колебаний дало частоту колебаний примерно 202 *см*$^{-1}$ и высоту синусоидального барьера 2800 *кал/моль*. Т. Б.

6152. Микроволновой спектр и плоское строение кольца триметиленоксида. Фернандес, Майерс, Гуинн (Microwave spectrum and planarity of the ring of trimethylene oxide. Fernandez Jose, Myers Rollie J., Gwinn William D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 758—759 (англ.)

Исследован микроволновой спектр триметиленоксида (I) в диапазоне 16—42 *кМгц* и идентифицирован ряд линий в основном и первых трех возбужденных колебательных состояниях (деформационные колебания кольца). Найдены значения моментов инерции: $I_A = 41{,}96509$; $I_B = 43{,}07823$; $I_C = 75{,}10116$ ат. ед. $\times$ Å^2 в основном состоянии; $I_A = 41{,}92082$; $I_B = 43{,}10776$; $I_C = 74{,}63631$ ат. ед. $\times$ Å^2 в первом возбужденном состоянии. Измеренные интенсивности линий свидетельствуют, что вращательные уровни невырождены и молекула I имеет плоское кольцо. Энергии первых двух возбужденных колебательных состояний равны примерно 60 *см*$^{-1}$ и 200 *см*$^{-1}$. Плоская структура кольца I подтверждается также отсутствием компоненты дипольного момента, перпендикулярной кольцу. Полный дипольный момент I равен $1{,}93 \pm 0{,}01$ *D*. Полагая $d_{CH} = 1{,}08$ Å, авторы получили $\angle HCH = 112°$. Т. Б.

6153. Микроволновой спектр *s-транс*-акролеина. Файн, Голдстейн, Симмонс (Microwave spectrum of *s-trans* acrolein. Fine J., Goldstein J. H., Simmons J. W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 601 (англ.)

Исследован микроволновой спектр акролеина в диапазоне 17—40 *кМгц*. Наблюдаемый спектр соответствовал ожидаемому для *s-транс*-акролеина, указывая на преимущественное содержание этого изомера. Найденные моменты инерции 10,61; 108,46 и 119,12 в ат. ед. массы $\times$ Å^2, приближенно совпадают с рассчитанными при $d_{C_1-O} = 1{,}21$ Å; $d_{C_1-C_2} = 1{,}46$ Å; $d_{C_2-C_3} = 1{,}36$ Å; $d_{C-H} = 1{,}08$ Å; $\angle C_2C_1O = \angle C_1C_2C_3 = 123°$ (Mackle H., Sutton L. E., Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 691). Т. Б.

6154. Микроволновой спектр циклопентанона. Беркхолтер (Microwave spectrum of cyclopentanone. Burkhalter James H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1172 (англ.)

С точностью частотного стандарта перемерены в диапазоне 17—25 *кМгц* частоты линий R-ветви циклопентанона, идентифицированных ранее (РЖХим, 1955, 23093). С новыми значениями частот найдено: $I_a = 76{,}3354$; $I_b = 150{,}7908$; $I_c = 209{,}7114$; $\varkappa = -0{,}5527298$; $\Delta = I_a + I_b - I_c = 17{,}4148$ ат. ед. массы $\times$ Å^2. Т. Б.

6155. Микроволновой спектр циклопентеноксида. Эрландссон (Microwave spectrum of cyclopentene oxide. Erlandsson Gunnar), Arkiv fys., 1955, **9**, № 4, 341—343 (англ.)

Исследован спектр циклопентеноксида (I) в диапазоне частот 21—25 *кМгц* и идентифицировано около 20 линий перехода $J = 2 \rightarrow 3$ и линий Q-ветви с $J = 10$, 11, 12. Найдено: $I_A = 88{,}536$, $I_B = 111{,}316$, $I_C = 115{,}580$ ат. ед. массы $\times$ Å^2, $\varkappa = 0{,}0502$. При определении размеров молекулы предполагалось, что атомы C образуют правильный плоский пятиугольник; связи C — H лежат в радиальных плоскостях, перпендикулярных плоскости кольца, и образуют с ней угол 55°; атом O расположен в плоскости симметрии. При этом найдено $d_{CC} = 1{,}51$ Å, $d_{CO} = 1{,}47$ Å; угол между углеродным кольцом и треугольником COC 98,1°. Сравнение с размерами молекул окиси этилена (Cunningham G. L. и др., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 676) и циклопентанона (II) (РЖХим, 1955, 23093) показывает, что углеродное кольцо представляет собой неправильный пятиугольник: связь 1—2 атомов C трехчленного кольца короче остальных, и что структура циклопентеноксида значительно ближе к плоской, чем структура циклопентанона. Т. Б.

6156. Эффект Зеемана в микроволновом спектре аммиака. Торидзука, Кодзима, Окамура, Камирё (The Zeeman effect in ammonia microwave spectra. Torizuka Yosiharu, Kojima Yuzo, Okamura Tosihiko, Kamiryo Kozo), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 6, 417—420 (англ.)

Исследован эффект Зеемана в инверсионном спектре $N^{14}H_3$. Разрыв связи спин-вращение и переход к эффекту Пашена — Бака наблюдался при $H = 10\,000$—$14\,000$ *э*. Измерены частоты σ-компонент при слабом и сильном поле и определено $g_{\text{ядерн}} = 0{,}400 \pm 0{,}004$ в соответствии с данными по ядерному резонансу и $g_{\text{молек}} = 0{,}55$ ($J = K = 1$); 0,53 ($J = K = 2$); 0,51 ($J = K = 3$); 0,50 ($J = K = 6$). Используя выражение $g(J, K) = g_N + (g_K - g_N)[K^2/J(J+1)]$, где g_K и g_N определяют компоненты магнитного момента молекулы вдоль оси симметрии и перпендикулярно ей (Eshbach J. R., Strandberg M. W. P., Phys. Rev., 1952, 85, 24), авторы нашли $g_N = 0{,}62 \pm 0{,}02$; $g_K = 0{,}48 \pm 0{,}01$. Т. Б.

6157. Микроволновая и радиоспектроскопия. Уиффен (Microwave and radiofrequency spectroscopy. Faraday Society meeting. Whiffen D. H.), Nature, 1955, **176**, № 4470, 18—20 (англ.)

Сообщение о конференции Фарадеевского общества, состоявшейся в Кембридже 4—6 апреля 1955 г. М. Д.

6158. Радиоспектроскопия и некоторые применения ее к химии. Фрейман (La spectrographie hertzienne et quelques-unes de ses applications à la chimie. Freymann René), Chimie et industrie, 1955, **74**, № 1, 53—64 (франц.)

Обзор. М. Д.

6159. Работы Казанской школы физиков по парамагнитному резонансу. Козырев Б. М., Вестн. АН СССР, 1955, № 8, 13—19

6160. Парамагнитный резонанс в переохлажденных растворах. Гарифьянов Н. С., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 1, 41—43

На частоте 9560 *Мгц* и при т-ре 90° К исследовано парамагнитное резонансное поглощение переохлажденных р-ров солей VO^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} (в р-рах двух последних ионов резонанс не обнаружен). У VO^{2+}, начиная с $2M$, наблюдается сложный спектр парамагнитного резонансного поглощения из 13 линий, положение которых не зависит от р-рителя и аниона. 8 более узких пиков можно рассматривать, как сверхтонкую структуру (СТС), обусловленную спином 7/2 ядра V^{51}, причем $g = 1{,}960 \pm 0{,}003$, константа СТС $A = 76$ *э* (в р-рах VO^{2+} при комнатной т-ре $g = 1{,}962 \pm 0{,}002$ и $A = 110$—116 *э*, в зависимости от р-рителя). Остальные 5 линий можно приписать второй СТС VO^{2+} с $g \approx 1{,}92$ и $A \approx 200$ *э*. Недостающие 3 пика второй СТС не удается наблюдать, так как на них накладывается первая СТС. Сложный характер магнитного радиоспектра VO^{2+} и изменчивость A, повидимому, нужно отнести за счет молекулярной природы иона VO^{2+}. У Mn^{2+}, начиная от $1M$ наблюдается СТС (спин Mn^{55} 5/2) с $g = 2{,}000 \pm 0{,}002$ и $A = 97$ *э*, независимо от р-рителя (в жидких р-рах $g = 2{,}000 \pm 0{,}002$ и $A = 96{,}5$ *э*). Эти же значения g и A получены в твердых кристаллах. Концентрированные р-ры иона Cu^{2+} дают один пик с g-фактором, зависящим от конц-ии иона. Этот пик возникает благодаря обменным взаимодействиям и наблюдается также и в жидких р-рах. В достаточно разведенных р-рах появляется СТС (для Cu^{63} и Cu^{65} спин равен 3/2) с $g = 2{,}369 \pm 0{,}003$ и $A = 130$ *э*, g-фактор обменного пика при этом равен $2{,}091 \pm 0{,}002$. Аналогичная СТС наблюдается при 90° К в силикатных стеклах, содержащих Cu^{2+}. У Cr^{3+} обнаружены широкие кривые поглощения ($g = 1{,}98$). Ширина кривых в спирт. р-рах $Cr(NO_3)_3$ уменьшается с разведением, а после 0,1 M остается постоянной (260 *э*). У $FeCl_3$ в спирте наблюдается широкая кривая с $g \approx 2$. Если растворяемая соль была гидролизована, то пик с $g \approx 2$ ослабевал и появлялся интенсивный пик с $g = 4{,}33 \pm 0{,}03$, обусловленный, вероятно, ферромагнетизмом коллоидных продуктов гидролиза. Максимум поглощения с $g \approx 4$ обнаруживается и в силикатных стеклах, содержащих Fe_2O_3 и FeO. Во всех исследованных случаях увеличение конц-ии затрудняет наблюдение СТС, так как появляется широкая кривая, обусловленная частичной кристаллизацией р-ра. Л. Ш.

6161. Протонная релаксация и ближний порядок в парамагнитных растворах. Ривкинд А. И., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 6, 1107—1110

Опыты по протонной релаксации в р-рах, содержащих парамагнитные ионы (ПИ) и комплексы (VO^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, $[FeF_3]$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Fe(H_4C_4O_6)_3]^{3-}$), противоречат теории Блумбергена, а именно: 1) время релаксации T_1 пропорционально кубу линейного размера парамагнитной частицы $T_1 \sim a^3$, тогда как теория не допускает зависимости более резкой, чем $T_1 \sim a$; 2) отношение времен релаксации T_1/T_2 во многих р-рах больше единицы (для $VOSO_4$ 16,5, для $MnSO_4$ 8,8), тогда как согласно теории это отношение всегда должно быть порядка единицы. Расхождение с теорией объясняется тем, что в исследованных р-рах времена корреляции τ_c вблизи ПИ гораздо длиннее того значения, которое соответствует хаотич. броуновскому движению ($\tau_c \approx 10^{-11}$ сек.) и на котором базируется теория. В результате флюктуирующее локальное поле, создаваемое ПИ, в меньшей степени усредняется за период ларморовской прецессии ядерного спина, что и расширяет линию. Каждый ПИ в р-ре окружен менее подвижной, чем остальные молекулы р-рителя, сольватной атмосферой, т. е. существует ближний порядок. Время корреляции при этом будет ограничиваться временем релаксации электронных магнитных моментов ПИ. Опыты, проведенные автором в водно-глицериновых и ацетоновых р-рах ПИ, подтверждают это предположение, а расчет показывает, что T_1 в этом случае должно быть $\sim a^3$. Влияние ближнего порядка на протонную релаксацию открывает возможность изучения структуры р-ров методом ядерного парамагнитного резонанса. Л. Ш.

6162. Анализ спин-спиновых мультиплетов в спектрах ядерного магнитного резонанса. Мак-Коннелл, Мак-Лейн, Рейлли (Analysis of spin-spin multiplets in nuclear magnetic resonance spectra. McConnell H. M., McLean A. D., Reilly C. A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1152—1159 (англ.)

Благодаря магнитному взаимодействию ядер атомов, входящих в молекулу жидкости, наблюдаемые обычно резонансные линии определенных ядер расщепляются в так называемые спин-спиновые мультиплеты (ССМ). В случае простых симметричных молекул удается просто установить связь между наблюдаемым расщеплением и интенсивностью линий, с одной стороны, и константой связи между магнитными ядрами и хим. сдвигом, с другой. Однако для более сложных молекул интерпретировать линии ССМ трудно. Например, F^{19} в $CF_3CF=CF_2$ дает 52 линии. В работе предлагается метод анализа таких сложных ССМ. Согласно предлагаемому методу, зеемановские уровни системы магнитных ядер классифицируются по отношению к свойствам симметрии молекулы и к угловым моментам ядер. Это облегчает решение векового ур-ния, определяющего уровни энергии спинов ядер. Спиновый гамильтониан системы взаимодействующих ядер в магнитном поле имеет вид: $H = H^{(0)} + H^{(1)}$, где $H^{(0)} = (1/2\pi)\,\Sigma_i \gamma_i H_i I_z(i)$, $H^{(1)} = \Sigma_{i<j} J_{ij} I(i)\, I(j)$. Пусть $\Phi_i^{(0)}$ и Φ_i, $\varepsilon_i^{(0)}$ и ε_i будут собственными функциями (СФ) и собственными значениями (СЗ) соответственно операторов $H^{(0)}$ и H. Тогда уровни энергии системы определяются решением векового ур-ния: $|H_{mn} - \varepsilon\delta_{mn}| = 0$, где $H_{mn} = (\Phi_m^{(0)} | H | \Phi_n^{(0)})$. Оказывается, что определитель векового ур-ния наилучшим образом распадается на произведение определителей меньшего порядка, когда СФ $\Phi_i^{(0)}$ являются одновременно также СФ оператора точечной группы преобразований симметрии молекулы. Вопрос о выборе СФ обсуждается для двух случаев: 1) когда магнитные ядра молекулы эквивалентны и 2) когда они неэквивалентны между собой. Приводятся таблицы спиновых функций для двух эквивалентных ядер, обладающих группой симметрии $D_{\infty h}$, трех эквивалентных ядер с группой симметрии D_{3h} и четырех ядер с группой D_{4h}, а также для некоторых случаев

системы неэквивалентных ядер. При таком выборе СФ можно просто найти отличные от нуля недиагональные члены векового определителя. Если Q — оператор преобразований симметрии, коммутирующих с полным гамильтонианом H, то $H_{mn} \neq 0$ только тогда, когда выполнено условие $Q_m = Q_n$; величины Q_m являются СЗ оператора Q. Аналогично устанавливаются правила отбора. Вероятность перехода $P(m \to n)$ пропорциональна квадрату матричного элемента магнитного момента: $(\mu_x)_{mn} = (\Phi_m \mid \mu_x \mid \Phi_n)$. Показано, что в Q содержится подкласс Q', коммутирующий с μ_x; тогда $(\mu_x)_{mn} \neq 0$ лишь при $\sim Q'_m = Q'_n$. Это означает, что переход является разрешенным, когда нижний и верхний уровни принадлежат одному и тому же представлению точечной группы преобразований молекулы. В качестве примера интерпретирован спектр поглощения дифторэтилена. Резонансные спектры как протона, так и фтора содержат 8 линий: 4 интенсивные и 4 слабые. Для этого случая определены уровни энергии и вероятности переходов; из сравнения данных опыта и теории найдены константы магнитного взаимодействия между ядрами водорода и фтора. К. В.

6163. Ядерный магнитный резонанс. Веласко (Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Velasco R.), Inform. quim. analit., 1955, 9, № 3, 95—102 (исп.)

Популярная статья. М. Д.

6164. Измерение ядерных магнитных моментов и его применение в химическом и изотопном анализе и при исследовании строения молекул. Циммер (La misura dei momenti magnetici nucleari e le sue applicazioni nell'analisi chimica, nell'analisi isotopica e nello studio della struttura molecolare. Zimmer E.), Energia nucleare, 1955, 2, № 14, 249—256 (итал.)

Популярная статья о ядерном магнитном резонансе. Б. А.

6165. Исследование электронной структуры 2,5-дихлоранилина и 2,5-дихлорнитробензола с помощью чистоквадрупольных спектров. Нэгита, Ямамура, Сиба (Studies on the electronic structures of 2,5-dichloroaniline and 2,5-dichloronitrobenzene by their pure quadrupole spectra. Negita Hisao, Yamamura Hitoshi, Shiba Haruo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 4, 271—273 (англ.)

Работа посвящена дальнейшему изучению корреляции между частотой ν чистоквадрупольного резонанса Cl^{35} в замещ. хлорбензолах и постоянной Гамметта σ (Hammett L. P., Physical Organic Chemistry. Ch. VII, New York, McGraw-Hill Book Co. Inc., 1940, 188). Исследовались 2,5-дихлоранилин (I), *п*-дихлорбензол (II) и 2,5-дихлорнитробензол (III) при 292° К. Найдены частоты квадрупольного резонанса Cl^{35} (в *Мец*) (цифры в скобках указывают положение атома Cl в кольце): I, 33,927 (2), 34,044 (5); II 34,286 (1,4); III 35,545 (5), 37,290 (2). Пониженные значения ν для I по сравнению с II указывают, что электроны смещаются от аминогруппы к кольцу, особенно в орто-положение, а в III нитрогруппа оттягивает электроны от орто-положений кольца. Получение только одного значения ν для II указывает, что атомы Cl в II эквивалентны. Обнаружена весьма точная линейная зависимость между экстраполированной к 0° К частотой ν_0 и σ для соответствующего атома Cl. Из графика $\nu_0(\sigma)$ найдено, что σ для NH_2 равна —0,26. Л. Ш.

6166. Диамагнитная восприимчивость иона WO_4^{2-} (вольфрамата). Венкатесварлу, Раманатхан (Diamagnetic susceptibility of the tungstate ion. Venkateswarlu K., Ramanathan K.), Current Sci., 1955, 24, № 3, 83—84 (англ.)

Исследовалась диамагнитная восприимчивость $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $CaWO_4$, $BaWO_4$, $PbWO_4$ и вольфрамовой к-ты. Для перечисленных в-в найдены значения $-\chi \cdot 10^6$, из них вычислены значения $-\chi \cdot 10^6$ для иона WO_4^{2-} (в скобках): 66,9 (27,2); 36,4 (29,4); 60,6 (30,5); 54,8 (29,4); 28,0 (28,0). Е. М.

6167. Зависимость между молекулярным объемом, рефракцией и поляризацией у три-*н*-алкилметанов. Одсли, Госс, Пантони (Relationships between the molecular volume, refraction, and polarization of the tri-*N*-alkylmethanes. Audsley A., Goss F. R., Pantony Donald A.), J. Inst. Petrol., 1954, 40, № 362, 45—49 (англ.)

Измерены при 20° диэлектрич. проницаемость ε, коэфф. преломления n_D и плотность d полученных ранее (РЖХим, 1954, 44575) *симм*-триалкилметанов: 5-*н*-бутилнонана (I), 6-*н*-амилундекана (II), 7-*н*-гексилтридекана (III), 8-*н*-гептилпентадекана (IV), 9-*н*-октилгептадекана (V), 10-*н*-нонилнонадекана (VI), 11-*н*-децилгенейкозана (VII), 12-*н*-ундецилтрикозана (VIII) и 13-*н*-додецилпентакозана (IX). Получены следующие значения ε (первая цифра), n_D (вторая цифра) и d (третья цифра): I 2,0319, 1,4272, 0,7610; II 2,0540, 1,4350, 0,7762; III 2,0715, 1,4410, 0,7876; IV 2,1014, 1,4464, 0,7962; V 2,1061, 1,4488, 0,8028; VI 2,1020, 1,4525, 0,8095; VII 2,1255, 1,4538, 0,8124; VIII 2,1114, 1,4556, 0,8153; IX 2,1203, 1,4576, 0,8193. При увеличении цепи на $(CH_2)_3$ инкремент MR_D имеет постоянное значение, несколько меньшее, чем для парафинов с неразветвленной цепью. Вычислена экзальтация точек кипения, молярных объемов, рефракции и поляризации по сравнению с указанными свойствами *н*-парафинов. Кривые зависимости экзальтации от числа углеродных атомов C имеют перегиб при C = 7, т. е. когда C более длинной цепи молекулы равно 5. Значения экзальтаций связаны между собой соотношением: $\Delta[R] = \Delta r(M/d) + \Delta(M/d)r$, где R — молекулярная рефракция, r — рефракция ед. объема. Для членов выше C_{30} экзальтация молекулярного объема мала и $\Delta[R] = \Delta r(M/d)$. Пользуясь кривой экзальтации мол. объемов триалкилметанов и сглаженными значениями инкрементов мол. объема *н*-парафинов, авторы получили сглаженные кривые зависимости d, n_D и ε от числа углеродных атомов в молекулах три-*н*-алкилметанов при 20°. Поляризация, вычисленная из диэлектрич. проницаемости триалкилметанов, имеет такое же значение экзальтации, как и для рефракции. А. З.

6168. Дипольный момент и заторможенное вращение в четырех фторхлорэтанах, 1,1,2-трихлорэтане и хлорметилметиловом эфире. Ди-Джакомо, Смайс (Dipole moment and restricted rotation in four fluorochloroethanes, 1,1,2-trichloroethane and chloromethyl methyl ether. Di Giacomo Armand, Smyth Charles P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 5, 1361—1364 (англ.)

Измерена диэлектрич. проницаемость паров 1-хлор-1,1-дифторэтана (I), 1-фтор-2-хлорэтана (II), 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтана (III), 1,1,2-трихлорэтана (IV), 1-фтор-1,2,2-трихлорэтана (V) и хлорметилметилового эфира (VI) в пределах 300—550° К при разных давлениях и из полученных данных вычислены дипольные моменты молекул μ в зависимости от т-ры; молярные рефракции R_D вычислены из коэфф. преломления и плотности или из атомной или групповой рефракции (РЖХим, 1955, 54451). У I $\mu = 2{,}14\,D$ не зависит от т-ры, у остальных соединений μ увеличивается с ростом т-ры. Значение поляризации при $(1/T) \to 0$ составляет для I 20,3; II 33,0; III 37,0; IV 34,6; V 35,0 *см*^{3}. Найденные

значения атомной поляризации P_A равны 4,3 *см*³ для I, 16,6 для II, 8,7 для IV. Найдено, что разность $\mu_{CH_3CX_3} - \mu_{HCX_3}$ имеет постоянное значение, напр. $\mu_I - \mu_{HCF_2Cl} = 0{,}74$, $\mu_{CH_3CF_3} - \mu_{HCF_3} = 0{,}73$, $\mu_{CH_3Cl_2} - \mu_{HCCl_3} = 0{,}75$, $\mu_{CH_3C(NO_3)_3} - \mu_{HC(NO_3)_3} = 0{,}72$, что, повидимому, обусловлено бо́льшим смещением электронного заряда от метильной к отрицательной группе. У замещ. этанов две половинки молекулы могут вращаться друг относительно друга вокруг связи C — C. Потенциальная энергия упрощенно выражается ур-нием: $V(\varphi) = (V_0/2)(1 + \cos\varphi)$. Общая потенциальная энергия U вычислялась как сумма энергий стерич. отталкивания, диполь-дипольного взаимодействия, дисперсионных сил и индукционного взаимодействия двух половинок молекулы (Lewis G. L., Smyth C. P., J. Chem. Phys., 1939, 7, 1085). Значения V_0, вычисленные из дипольных моментов, согласуются с кривыми потенциальной энергии. Вычисленные значения V_0 (первая цифра) и ΔU (вторая цифра) составляют (в *ккал/моль*): для II 1,3; 2,7; III 1,9; 3,8; IV 2,6; 5,5; V 1,9; 6,4. Молекулы VI отличаются тем, что группа ClH_2C обращена положительным концом к оси вращения C—C, а группа OCH_3 — отрицательным. Как и следует ожидать для этого случая, μ молекулы мало зависит от т-ры (2,03—2,07 *D* в пределах 160°). Расчет показывает, что потенциальная энергия незначительно меняется с изменением φ, допуская свободное вращение относительно связи C — O. А. З.

6169. Дипольные моменты молекул и физические свойства жидкостей. Луцкий А. Е., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, 4, 53—63

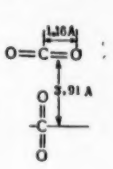
Для исследования влияния дипольного момента μ на физ. свойства жидкостей рассмотрены группы изопериодич. соединений, мало отличающихся по числу внешних электронов, массе молекул, электронной поляризуемости и размерам молекул. Как следует из приведенных данных, поверхностное натяжение, плотность, вязкость, т-ра кипения, крит. т-ры, диэлектрич. проницаемость, относительные термич. коэфф. вязкости, т-ры плавления и др. у большинства изопериодич. соединений линейно изменяются с μ молекул. Значения свойств, рассчитанные по ур-нию $(y)_{P,T,K} = A \pm B\mu$, где y — свойство в-ва, K — все молекулярные свойства, кроме μ, A и B — постоянные, отклоняются от наблюдаемых, как правило, менее, чем на 1%. Лишь значения свойств гидроксил- и карбоксилсодержащих соединений резко отклоняются от рассчитанных по указанному уравнению вследствие влияния ассоциации. А. З.

6170. Дипольный момент молекулы пиррола и водородные связи. Туомикоски (Das Dipolmoment des Pyrrolmolekiils in der Wasserstoffbrücke. Tuomikoski P.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 505—511 (нем.; резюме англ., франц.)

Измерены диэлектрич. проницаемость чистого пиррола (I) и плотность сильно разб. р-ров I в ацетоне (II), пиридине (III), диэтиламине (IV), гептане (V), CCl_4 (VI), CS_2 (VII), $CHCl_3$ (VIII), а также в чистом пирроле при 25°, и вычислены значения дипольных моментов μ I по ф-ле Онзагера. Для μ молекул р-рителя взяты значения, которые дает теория Онзагера для чистого р-рителя. Для I μ экстраполирован к нулевой конц-ии. Полученные значения μ сопоставлены с частотой валентного колебания NH в I(ν). В тех случаях, когда образуются водородные связи I с II, III и IV при повышении прочности водородной связи наблюдается одновременное увеличение значения μ и понижение ν. У чистого I со слабой водородной связью значение μ меньше, чем в парах. По мнению автора, взаимодействие между молекулами I того же типа, что и между I и бензолом, и тенденция к образованию водородной связи слаба. В тех р-рителях, молекулы которых не образуют водородных связей с I (V, VI, VII, и VIII), μ и частота NH уменьшаются с ростом ε р-рителя, причем значения μ I в них ниже, чем в парах I. Полученные данные показывают, что между молекулами в жидком I ассоциация осуществляется главным образом за счет сил Ван-дер-Ваальса. А. З.

6171. Зависимость молекулярной поляризации двуокиси углерода от давления. Кубо, Утида (Dependence of the molecular polarization of carbon dioxide on pressure. Kubo Masaji, Uchida Tadashi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 7, 458—463 (англ.)

Теоретически рассмотрена зависимость молекулярной поляризации P двуокиси углерода (I) от давления. Исходя из представления о частичной димеризации I с константой равновесия K_p, авторы получили ур-ние: $P = P^0 + K_p p(1 - K_4 p)(P_{op} + \Delta P_A)$, где молекулярная поляризация мономера $P^0 = 7{,}35$ *см*³, константа равновесия $K_p = 4{,}51 \cdot 10^{-4}$ *атм*$^{-1}$ при 100°, P_{op} — ориентационная поляризация, ΔP_A — разница между атомной поляризацией димера и удвоенным значением ее для мономера, p — общее давление. При $P_{op} + \Delta P_A = 3{,}30$ *см*³ приведенное ур-ние хорошо удовлетворяет найденной на опыте зависимости P от p в пределах от нуля до 150 *атм*. Исходя из T-образной модели димера I и распределения зарядов в молекуле мономера, рассчитан дипольный момент димера $\mu = 0{,}322\,D$ и соответственно $P_{op} = 1{,}694$ *см*³. Рассмотрение межмономерных нормальных колебаний димера I показывает, что одно относится к типу симметрии A_1, два — к типу B_1 и одно к типу B_2. Вычислив силовые константы и эффективные заряды для каждого из нормальных колебаний, авторы нашли части атомной поляризации, обусловленные указанными типами колебаний: $Q(A_1) = 0{,}482$ *см*³, $Q(B_2) = 0{,}212$ *см*³ и $2Q(B_1) = 0{,}694$ *см*³. Отсюда $P_{op} + \Delta P_A = 3{,}08$ *см*³, что находится в согласии с указанным выше эксперим. значением. А. З.



6172. Возмущение спектра поглощения бензола в близкой ультрафиолетовой области посторонним газом, сжатым до 1000 *кг/см*². Оксенгорн (Perturbation du spectre d'absorption dans l'ultraviolet proche de la vapeur de benzène par des gaz étrangers comprimés jusqu'à 1000 kg/cm². Oksengorn Boris), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 24, 2300—2302 (франц.)

При добавлении к парам бензола при давл. 30 *мм* рт. ст. N_2 или Ar, сжатых до 1000 *атм*, в УФ-спектре поглощения в области 2300—2600 A наблюдается ряд изменений. Колебательная структура запрещенного электронного перехода $^1A_{1g} \rightarrow {}^2B_{2u}$ при повышении давления добавляемого газа постепенно ослабляется. Наблюдается линейное смещение всей полосы в длинноволновую область на Δλ порядка 3 для Ar и 6 для N_2 при 500 *амага*; полуширина колебательных полос также линейно увеличивается от ~ 2,5 до 5—6 A с ростом давления. Такие изменения в спектре объясняются взаимодействием между молекулами бензола и добавляемых сжатых газов. Е. П.

6173. Исследование внутримолекулярной водородной связи с помощью спектров комбинационного рассеяния. Пураник (Study of chelation through raman effect. Puranik P. G.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 4, 761—762 (англ.)

Получен спектр салицилальдегида (I) и исследовано изменение полосы C = O 1669 *см*$^{-1}$ при растворении I

в феноле и метаноле. При растворении частота увеличивается, достигая при конц-ии, равной 50% максим. значения 1674—1675 $см^{-1}$. Дальнейшее уменьшение конц-ии I до 10% ведет к снижению частоты до 1670 $см^{-1}$. Изменение частоты объясняется тем, что когда к соединению, в котором внутримолекулярная водородная связь уже понизила частоту C = O до 1669 $см^{-1}$, добавляется р-ритель, содержащий акцепторный атом водорода, донорный кислород альдегида (C = O) сталкивается с двумя акцепторами, и происходит повышение частоты вследствие того, что силам межмолекулярной водородной связи противодействуют силы внутримолекулярной связи. В дальнейшем уже действует только межмолекулярная водородная связь, и происходит понижение частоты при разбавлении. Е. П.

6174. Водородная связь и плотность растворов. Луцкий А. Е., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 1, 74—78

Определены значения плотности в бензоле (I) и в спирте (II) при 50° 42 соединений (конц-ия 1 *г* в 25 *мл* р-ра). Плотности р-ров монозамещенных бензола с разными функциональными группами изменяются в следующей последовательности: для р-ров в I $NO_2 > COOH > OH \approx COCH_3 > CHO > OCH_3 > CH_3$, для р-ров в спирте $COOH \approx NO_2 > OH > CHO > COCH_3 > COOC_2H_5 > OCH_3 > CH_3$. Расположение групп в рядах соответствует их групповым моментам, только фенол и, особенно, бензойная к-та, вследствие образования водородных связей между молекулами, дают р-ры более высокой плотности, чем следует из их групповых моментов. Орто-оксизамещенные нитробензола, бензальдегида, ацетофенона, бензойной к-ты и ее этилового эфира как в I, так и в II сохраняют свою склонность к образованию внутримолекулярной водородной связи, тогда как у соответствующих *м-* и *п*-изомеров имеется межмолекулярная ассоциация. Плотность р-ра той же конц-ии *о*-изомера всегда меньше таковой для их *м-* и *п*-изомеров на 0,0018—0,0036 в I и 0,0010—0,0028 в II. Из полученных данных следует, что в II ассоциация между молекулами растворенного в-ва не заменяется ассоциацией последних с молекулами р-рителя. Автор объясняет это тем, что в II, в изученных сравнительно конц. р-рах, в ассоциации с молекулами р-рителя участвуют комплексы, а не одиночные молекулы растворенного в-ва. В II отсутствует и полное разрушение внутримолекулярной водородной связи. В обоих р-рителях сохраняются те же соотношения для плотности неассоциированных и ассоциированных меж- и внутримолекулярно соединений, какие наблюдаются для индивидуальных в-в в жидком состоянии. А. З.

6175. Водородная связь и физические свойства некоторых замещенных фенола и анизола. II. Галогензамещенные фенолы. Луцкий А. Е., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 6, 1086—1092

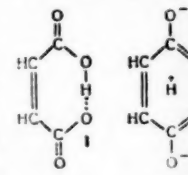
Определены значения плотности d, поверхностного натяжения γ и вязкости η *о-* и *п*-хлорфенолов (I и II) и анизолов (III и IV) при 131 и 172°, их т-ры кипения, а также плотности р-ров I и II в спирте и в бензоле при 50°. I обладает заметно меньшими, чем у II, значениями d, γ и η. Значения γ и η у I близки к таковым у III, тогда как у IV они значительно ниже, чем у II. I кипит на 42° ниже, чем II. Эти данные характеризуют I как соединение с внутримолекулярной водородной связью и II — как межмолекулярно ассоциированное соединение. В бензоле и изоамилацетате I дает р-ры с меньшими d и η, чем II. В спирте этого уже почти не наблюдается вследствие заметного разрушения внутримолекулярной водородной связи. Физ. свойства других галогенофенолов (с Br, J и F) также свидетельствуют о наличии у них орто-изомеров внутримолекулярной водородной связи вплоть до т-ры кипения. В изологич. ряду *о*-галогенфенолов разница в т-рах кипения членов ряда определяется, в основном, разницей в поляризуемости MR_D их молекул, что проявляется в линейной зависимости т-ры кипения от $(MR_D)^{1/3}$. Автор считает, что электроотрицательность атомов не может служить мерой их способности к образованию водородной связи и высказывает предположение, что последняя является особого типа ядерной (протонной), а не ионной связью. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 31068. А. З.

6176. Водородная связь и физические свойства некоторых замещенных фенола и анизола. III. Оксибензофеноны. Луцкий А. Е., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 6, 1092—1094

С целью выяснения характера ассоциации определены значения плотности d, вязкости η и поверхностного натяжения γ при 131 и 172° (или 184°) бензофенона (I), *о-* и *п*-оксибензофенонов (II и III), ацетофенона (IV), *о-* и *п*-оксиацетофенонов (V и VI), фенола (VII), фенилацетата (VIII) и фенилбензоата (IX). Из полученных данных следует, что III ассоциирован межмолекулярно. Так, по сравнению с I η возрастает в ~6 раз, т-ра плавления на 107°, а относительный прирост плотности заметно превосходит прирост мол. веса. Сравнительно со своим изомером IX, III имеет заметно более высокие значения d (в 1,2 раза), γ (в 1,4 раза), η (~6,5 раза) и т-ры плавления (на 64°). II имеет свойства соединения с внутримолекулярной ассоциацией и по сравнению с I обладает лишь несколько повышенными значениями свойств, в соответствии с его большей массой, поляризуемостью и размером молекулы. Т-ра плавления II такая же, как и у VII. Значения свойств у II близки к свойствам его изомера IX. Аналогичные различия свойств имеются и у V и VI, что указывает на внутримолекулярную у V и межмолекулярную у VI водородную связь. А. З.

6177. Сила малеиновой и фталевой кислот. Наш (The strengths of maleic and phthalic acids. Nach T.), Chemistry and Industry, 1953, **24**, 591 (англ.)

По мнению автора, образованию водородной связи в однозарядном ионе малеиновой или фталевой к-т I препятствует то, что тенденция к наибольшему сопряжению приводит к симметричной структуре, тогда как водородная связь обычно несимметрична. Введение атома водорода в двухзарядный ион нарушает симметрию так, что водородая связь должна быть слаба. Для объяснения того факта, что малеиновая к-та — сильная, автор предлагает для однозарядного иона симметричную структуру II. В. В.



6178. Современные проблемы водородной связи. Собчик (Aktualne problemy wiązania wodorowego. Sobczyk Lucjan), Wiadom. chem., 1955, **9**, № 6, 341—368 (польск.)

Обзор. Библ. 77 назв. М. Д.

6179 К. Курс физической химии для углубленного изучения. Том 5. Молекулярные спектры и строение; диэлектрики и дипольные моменты. Партингтон (An advanced treatise on physical chemistry. Vol. 5: molecular spectra and structure; dielectrics and dipole moments. Partington James Riddick. London, Longmans, Green, 1954, 565 p., 80 sh.) (англ.)

См. также: Структура молекул: неоргапич. 6607, 6609; органич. 6908; по рентген. данным 6180, 6186, 6190, 6194, 6195, 6277. Энергия связей 6361, 6606, 6614, 6674. Спектры 6432, 6433 6593, 6608, 6669, 6670, 6686, 6689, 6727, 6731, 6732, 6736, 6739, 6742, 6743, 6751, 6752, 6773, 6775, 6789, 6791, 6803, 6808, 6809, 6820, 6835, 6837, 6844, 6847, 6852, 6858, 6863, 6895. 6897—6903, 6907, 6914, 6918, 6919, 6921—6923, 6925—6927, 6929, 6933, 6934, 6936, 6938, 6944, 6946, 6950, 6955, 6959, 6962—6965, 6968, 6969, 6971, 6973, 6977, 7003, 7016, 7017. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 6672. Магнитные св-ва 6300, 6673. Реакционная способность 6667, 6671, 6674, 6676, 6678. Межмол. взаимодействие и водородная связь 6294. Приборы для исслед. строения молекул 7201—7212, 7214—7216. Др. вопр. 6021, 6022, 6529

КРИСТАЛЛЫ

6180. Новые результаты по кристаллохимии комплексных галоидных соединений ртути. Звонкова З. В., Самодурова В. В., Воронцова Л. Г., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 6, 1115—1118

Проведено рентгенографич. определение кристаллич. структур соединений $2KCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$ (I) и $CsCl \cdot HgCl_2$ (II). Параметры решетки I: a 8,22, b 11,51, c 8,90, $\rho_{изм}$ 3,35, $\rho_{рент}$ 3,38, $n = 4$, ф. гр. *Pbam*. Определение структуры проводилось путем построения проекций межатомных векторов и электронной плотности. Найдены положения атомов: Hg x 0, y 0, z 0,229; $Cl_{(1)}$ 0,768, 0,073, 0; $Cl_{(2)}$ 0,768, 0,046, 0,500; $Cl_{(3)}$ 0,115, 0,181, 0,244; $K_{(1)}$ 0,399, 0,161, 0; $K_{(2)}$ 0,399, 0,201, 0,500. Вычислены межатомные расстояния (в А): $2Hg - Cl_{(3)}$ 2,29; $2Hg - Cl^-_{(1)}$ 2,92; $2Hg - Cl^-_{(2)}$ 3,13; $3K^+_{(1)} - Cl^-_{(1)}$ 3,05—3,25; $3K^+_{(2)} - Cl^-_{(2)}$ 3,11—3,52; $K^+_{(1)} - Cl_{(3)}$ 3,21; $K^+_{(2)} - Cl_{(3)}$ 3,27. Атомы $Cl_{(3)}$ ковалентно связаны с атомом Hg в молекуле $HgCl_2$. Ионы $Cl^-_{(1)}$ и $Cl^-_{(2)}$ дополняют окружение атома Hg до октаэдрического. Установленная авторами атомная структура I подтверждает данную ранее модель (Mac-Gillavry C. H., Wilde J. H. de, Bijvoet J. M., Z. Kristallogr., 1939, **A100**, 212). Кристаллы II относятся к куб. сингонии. Уточнение периода идентичности по методу порошка дало: a $5{,}41 \pm 0{,}01$ А. Куб. симметрия кристалла может возникнуть при статистич. распределении молекул $HgCl_2$ вдоль ребер куба. Для проверки молекулярной модели строились проекции Паттерсона и электронной плотности на плоскость (001). Знаки структурных амплитуд определялись по координатам атомов Hg и Cs. Проекции подтвердили положение атомов тяжелых металлов по модели перовскита: ионы Cs занимают положение в вершинах куба (000), атом Hg располагается в центре куба ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$). Из разностного синтеза электронной плотности найдены координаты x и y атомов Cl : $Cl_{(1)}$ 0,078, $^1/_2$; $Cl^-_{(2)}$ 0, $^1/_2$. Вычислены межатомные расстояния: $2Hg - Cl_{(1)}$ 2,29; $4Hg - Cl_{(2)}$ 2,70; $4Cs^+ - Cl^-_{(2)}$ 3,82; $8Cs^+ - Cl_{(1)}$ 3,84 А. Авторами сделан вывод о наличии линейных молекул $HgCl_2$ с направленными ковалентными связями Hg — Cl. Расчет интенсивностей показал лучшую сходимость с эксперим. данными для статистич. молекулярной модели. Коэфф. достоверности Δ равны соответственно 0,20 для модели перовскита и 0,13 для молекулярной модели. Авторы устанавливают структурную ф-лу $CsCl \cdot HgCl_2$. Л. Ш.

6181. Изучение динамики кристаллической решетки молекулярных кристаллов. I. Диффузное рассеяние дигидрата щавелевой кислоты. Веласко, Канут, Аморос (Estudios acerca de la dinamica reticular en cristales moleculares. I. Difracción difusa del ácido oxálico dihidratado. Velasco M., Canut M. L., Amorós J. L.), An. Real soc. española fís. y quim., 1955, **A58**, № 5-6, 121—126 (исп.; резюме англ.)

Изучено диффузное рассеяние кристаллов щавелевой к-ты. Сильное диффузное рассеяние наблюдается обычно вблизи узлов решетки с большим значением F; оно соответствует непрерывному диффузному рассеянию между узлами обратной решетки hll для постоянного h и не наблюдается для нулевой слоевой линии обратной решетки. Диффузное рассеяние не является центросимметричным по отношению к узлам решетки. Найдено соотношение между структурой и диффузным рассеянием дигидрата щавелевой к-ты. Л. Ш.

6182. Цилиндрическая функция Паттерсона для поли-γ-метил-L-глутаминовой кислоты и коллагена. Йейкел, Шац (Cylindrical Patterson functions for collagen and poly-γ-methyl-L-glutamate. Yakel Harry L., Jr, Schatz Paul N.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 1, 22—25 (англ.)

По измеренным интенсивностям рефлексов рентгенограмм поли-γ-метил-L-глутаминовой к-ты (I) и волокон коллагена построены двумерные паттерсоновские функции $\varphi(z, x) = \Sigma_k \varphi_k(x) \cos 2\pi kz$, где $\varphi_k = 2\pi / NV \int_0^\infty H(k, \xi) J_0(2\pi\xi x) \xi d\xi$, $H(k, \xi)$ — распределение интенсивности вдоль k-слоевой линии, ξ — берналевская координата. При построении этих функций использовался небольшой участок интерференционного поля. Кроме того, не было уверенности в правильности выбора номера слоевых линий. Полученные диаграммы характеризуются малой степенью разрешения, что затрудняет их интерпретацию. Данные для коллагена и I резко отличаются. Функции $\varphi(z, x)$ x, $\varphi(0x)$ x, а также $\varphi_0(x)$ для I сравнивались с рассчитанными функциями для α-спирали, при этом обнаружено их большое сходство. Н. А.

6183. Поглощение интерферирующих рентгеновских лучей вдоль их пути в идеальной кристаллической решетке. Борман, Вагнер (Die Absorption interferierender Röntgenstrahlen längs ihrer Wege im idealen Kristallgitter. Borrmann G., Wagner H.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 3, 68 (нем.)

Дано обобщение результатов двух работ Лауэ (Laue M. von, Acta crystallogr., 1949, **2**, 106; 1952, **5**, 619), касающихся вопросов поглощения в плоскопараллельной, идеальной кристаллич. пластинке. Предполагая, что излучение в кристалле описывается векторами Пойнтинга для одиночных волновых полей, автор подсчитывает значения коэфф. поглощения μ_g в кристалле, в одном из направлений лучей, в котором поглощение минимальное. В. С.

6184. Исследование кристаллических веществ с помощью рентгеновских лучей. Ковалев Г. А. В кн.: Тр. Всес. совещания работников минералогопетрогр. лабораторий, М., Госгеолтехиздат, 1955 90—108

Краткое описание методов рентгеноструктурного анализа и их применения в кристаллохимии и минералогии. О. Г.

6185. Определение структуры кристаллов с помощью нейтронов. Бриллъ (Kristallstrukturbestimmungen durch Neutronenbeugung. Brill R.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 8, 591—599 (нем.)

Краткий обзор работ по структурной нейтронографии. Наиболее подробно освещаются вопросы Фурье-синтеза в случае нейтронов и нейтронографич. иссле-

дования магнитной структуры кристаллов. Библ. 13 назв. Р. О.

6186. Положения атомов меди и магния в структуре CuMgSn. Гладышевский Е. И., Крипякевич П. И., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 4, 743—746

Пересматриваются результаты ранее проведенных рентгенографич. и кристаллохим. исследований интерметаллич. соединения CuMgSn (Крипякевич П. И. и др., Докл. АН СССР, 1950, **75**, 205). CuMgSn обладает сверхструктурой к структуре типа CaF_2 (разновидность CuMgSb, ф. гр. $F\bar{4}3m$) с периодом решетки 6,214 ± 0,003 kX. Положения атомов: 4Sn занимают положения куб. плотнейшей упаковки (000, $^1/_2\,^1/_2\,0$); 4 Mg — все октаэдрич. пустоты ($^1/_2\,^1/_2\,^1/_2$, $^1/_2\,00$,); 4 Cu — половину тетраэдрич. пустот ($^3/_4{}^3/_4{}^3/_4$, $^3/_4{}^1/_4{}^1/_4$,). Определены межатомные расстояния: Cu — Sn (Cu — —Mg) 2,69 kX (сильно сокращены по сравнению с суммой атомных радиусов 2,88); Mg — Sn 3,107 kX. Проведен также кристаллохим. анализ структур тройных соединений, относящихся к типу CaF_2 с рассмотрением зависимости структуры от типа хим. связи. Р. О.

6187. Использование графиков наклона и кривизны для уточнения кристаллических структур. Эйкхорн (On the use of slope and curvature maps in refinement of crystal structures. Eichhorn Edgar L.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 1, 63 (англ.)

Рассматриваются методы уточнения координат атомов на последней стадии уточнения структуры. Предполагая сферическое распределение электронной плотности вблизи центра атома, смещение Δx от почти точного начального параметра x к лучшему приближению $x + \Delta x$ выражено как $\Delta x = -(\delta\Delta\rho / \Delta x)/(\delta^2\rho_c/\Delta x^2)$, где $\Delta\rho = \rho_{опыт} - \rho_{расч}$ (в дальнейшем $\delta\Delta\rho / \Delta x$ — наклон, $\delta^2\rho/\Delta x^2$ — кривизна). В этом случае наклон и кривизна могут быть подсчитаны прямым суммированием в данной точке или из разностных синтезов. Исходя из предположения гауссова распределения плотности в максимуме, автор пишет другое выражение для смещения $\Delta x = -(\delta\Delta\rho/\delta x)/2p\cdot\rho_s$, в котором постоянная p и электронная плотность на расстоянии r от точки перегиба ρ_s' могут быть найдены из $F_{опыт}$-синтеза. Оба вышеприведенные метода значительно усложняются при необходимости уточнения положения большого числа атомов. Автор предлагает еще один метод уточнения, практически удобный, так как он требует применения только обычных штрипсов, используемых для суммирования. Значения наклона наносятся в функции координат, и для большинства центросимметричных кристаллов наклон в направлении x (аналогично и по другим направлениям) может быть выражен через: $\delta\Delta\rho/\delta x = -(4\pi/aA)\,\Sigma\Sigma h\,(F_{опыт} - F_{расч})\sin(hx + ky)$. В этом случае для уточнения координат в проекции необходимы два графика наклона. Исходные параметры для атомных положений наносятся на эти графики, и значения наклона в этих точках могут быть найдены простой интерполяцией. Г. Г.

6188. Рентгенографическое определение областей устойчивости некоторых смесей металлических окислов и изучение их физических свойств. Робен (Application des techniques de diffraction de rayons X à la détermination des domaines de stabilité de quelques oxydes mixtes métalliques et étuge de leurs propriétés physiques. Robin J.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 12, 85 (франц.)

Цель работы — изучение возможности замещения некоторых категорий ионов в решетке металлич. окисла и влияния этого замещения на стабильность полученной фазы. Для исследований выбрано соединение Co_3O_4; возможные заместители Co в этом окисле: Fe, Ni, Mg и Zn. Получены диаграммы состояния (состав — т-ра), соответствующие четырем бинарным системам: Co_3O_4 — Fe_2O_3, Co_3O_4 — NiO, Co_3O_4 — MgO и Co_3O_4 — ZnO. Рентгенографически по порошкограммам проведена идентификация кристаллич. фаз и измерены параметры решетки. Отмечается значительное сходство хода кривых изменения параметра кристаллов и т-ры Кюри в функции состава для оксидных смесей Co-Fe с ходом кривых для структуры шпинели, аномальный ход которой объясняется переходом обратной шпинели $CoFe_2O_4$ к нормальной шпинели Co_3O_4. Г. Г.

6189. Рентгенографическое определение кварца в породной и угольной пыли. Фертельмейстер Я. Н., Бабиченко И. Л., Дун Д. Л., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 6, 702—706

Количественное определение кварца (I) в породной и угольной пыли проводилось методом рентгеновского структурного фазового анализа с подмешиванием эталонного в-ва (NaCl) (II). Градуировочные кривые построены по рентгенограммам искусственных смесей в координатах: $I_{(123)}$ (I)/$I_{(420)}$ (II) и P (I)/P(II) или $I_{(310)}$ (I)/$I_{(420)}$ (II) и P(I)/P(II), где I — интенсивность соответствующих линий на рентгенограммах и P — вес компонентов в препарате. Кол-во I в исследуемых образцах определялось при помощи градуировочных кривых, на ординате которых откладывались полученные из рентгенограмм отношения интенсивностей, а по оси абсцисс находилось его процентное содержание. Основным фактором, влияющим на точность анализа, являлось присутствие в образце других сильно поглощающих фаз, вызывающих отклонение от пропорциональности между содержанием I и II в смеси и интенсивностью линий на рентгенограмме. Показано, что присутствие в образце более 20% в-в с большой поглощающей способностью ($Z > >25$) исключает возможность применения этой методики. Для уменьшения содержания примесей образцы разбавлялись слабо поглощающими в-вами (уголь, графит). Рентгеновский метод дает удовлетворительное согласие с данными хим. анализов. Относительная погрешность результатов не превышает 20%. Б. Л.

6190. Кристаллическая структура AgO. Мак-Миллан (Estructura cristalina del AgO. Mc Millan J. A.), Publs Comis. nac. energia atómica. Ser. fis., 1954, **1**, № 4, 83—91 (исп.; резюме англ.)

Проведено рентгенографич. исследование порошков AgO, приготовленных путем кипячения $NO_{11}Ag_7$ с H_2O. Съемка проводилась на излучении Cu-K_α. Так как неизвестно, является ли эта структура ромбич. или тригональной, автором использована аналогия между соседними элементами той же группы в периодич. таблице. Исходя из предположения, что AgO изоморфен CuO, автор модифицировал значения a, b и c в CuO как отношения расстояний Ag — O и Cu — O в Ag_2O и Cu_2O, принимая значения моноклинного угла β постоянным. В результате ряда проб, включающих незначительные изменения β, автору удалось достигнуть удовлетворительного совпадения значений эксперим. структурных амплитуд с рассчитанными значениями для выбранной гипотетич. структуры. Параметры решетки AgO: a 5,79, b 3,50, c 5,51 A; β 107°30′, $\rho_{изм}$ 7,5, $\rho_{рент}$ 7,68, $n = 4$ группы AgO, ф. гр. $C2/c$. Положения атомов: Ag $^1/_4\,^1/_4\,^1/_4$; $^3/_4\,^3/_4\,^1/_4$; O 0 u 0; 0 $\bar{u}$ $^1/_2$; $^1/_2\,^1/_2 + u\,0$; $^1/_2\,^1/_2 - u\,^1/_2\,c$ $u = 0{,}035$. Найдены межатомные расстояния (в A): Ag — Ag 3,26; Ag — O 3,14; O — O 3,50. Г. Г.

6191. Окислы урана. Часть IV. Система UO_2 — ThO_2 — O. Андерсон, Эджингтон, Ро

Бертс, Уэйт (The oxides of uranium. Part IV. The system UO_2 — ThO_2— O. Anderson J. S., Edgington D. N., Roberts L. E. J., Wait E.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3324—3331 (англ.)

Исследован ряд смешанных кристаллов состава $U_xTh_{1-x}O_2$, полученных окислением при т-ре 100—1000° при обычном давлении и при 120 *am*. Подробно описан метод получения окислов. Рентгенографич. исследование структуры проведено методом порошка, излучение Cu-K_α. Кол-во O_2, абсорбированного при окислении, определено по увеличению веса и методом объемно-газового анализа при т-ре обработки ниже 200°; окисленные при любых условиях образцы, содержащие менее 50 мол. % UO_2, сохраняли куб. фазу типа флюорита. При более высоких т-рах смешанные кристаллы, содержащие $>$ 80 мол.% UO_2, имеют иную структуру и переходят в структуру, подобную U_3O_8. При содержании $UO_2 > 50$ мол.% и при сохранении флюоритовой структуры предельный состав с максим. содержанием O ($MO_{2,32-2,34}$) зависит не от валентности U, а от объема внутреннего пространства для размещения атомов O. При содержании $UO_2 < 50$ мол.% содержание внедренного O является функцией т-ры и внешнего давления O. Изменение плотностей с составом является результатом внедрения атомов O в структуру, а не результатом образования дефектной катионной решетки. Уменьшение, а затем увеличение размеров ячейки (a_{100}) в зависимости от содержания O для образцов с 14,6, 24,4 и 38,4 мол.% UO_2 показывает, что изолированные катионы с зарядом более 5 в этих окислах не могут существовать. Часть III см. РЖХим, 1954, 16028. Н. С.

6192. Структура растворов. Бокий (Structura solutiilor. Boki G. B.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1955, **3** — **a**, 9, № 1, 5—15 (рум.)

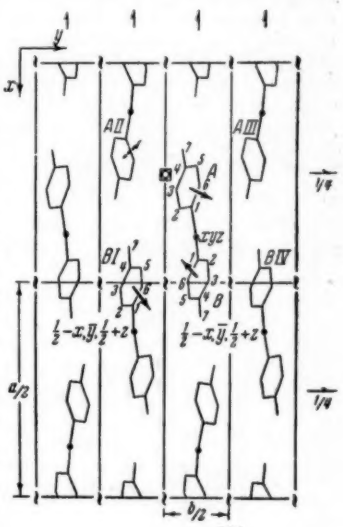
См. РЖХим, 1955, 36712. В. Ш.

6193. Твердые растворы галогенидов щелочных металлов. III. Постоянные решетки твердых растворов RbBr-RbCl и RbBr-KBr. Дарем, Александер, Питман, Голоб, Клаг (Solid solutions of the alkali halides. III. Lattice constants of RbBr-RbCl and RbBr-KBr solid solutions. Dorham George S., Alexander Leroy, Pitman Douglas T., Golob Helen, Klug Harold P.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 6, 561—563 (англ.)

Проведено рентгенографич. определение параметров решетки твердых р-ров RbBr-RbCl и RbBr-KBr. Рентгеносъемки выполнены в камере диам. 114,6 *мм* на излучении Cu-K_α; все результаты приведены к т-ре 25° с использованием коэфф. линейного расширения 37—38·10^{-6} $град^{-1}$. Значение параметра решетки a определялось экстраполяцией к $\theta \approx 90°$. Параметры решеток для чистых солей, найденные экстраполяцией к нулю процента примесей (Li, Na, K и Cs) при помощи закона Вегарда, составляют: для RbBr 6,8936, RbCl 6,5914, KBr 6,5988 $\pm$ 0,0004 A. Эти значения использовались при теоретич. вычислении a для промежуточных твердых р-ров; при этом предполагалось, что имеет место замещение одних ионов ионами другого сорта с соответствующими размерами (часть II, Durham G. S., Hawkins J. A., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 149) и что изменение параметров следует закону Вегарда. Совпадение эксперим. значений a с теоретич. вполне удовлетворительно. Р. О.

6194. Кристаллическая структура ди-*n*-толилтеллурида. Блэкмор, Эйбрахамс (The crystal structure of di-*p*-tolyl telluride. Blackmore W. R., Abrahams S. C.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 6, 317—323 (англ.)

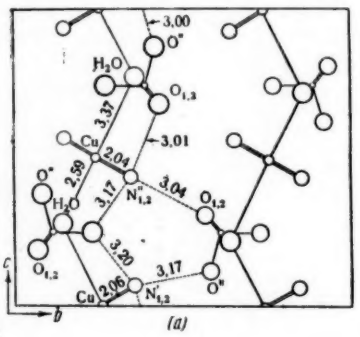
Определена рентгенографически структура ди-*n*-толилтеллурида (n-$CH_3C_6H_4)_2Te$. Кристаллы ромбические (т. пл. 69,7° С); параметры решетки: a 25,33, b 8,05, c 6,01A; $\rho_{изм}$ 1,63, $\rho_{рент}$ 1,677, $n = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Исследование проводилось на излучении Mo-K_α. Интенсивности отражений регистрировались фотограф. способом. Данные магнитных измерений: $\chi_a = -146 \cdot 10^{-6}$, $\chi_b = -206 \cdot 10^{-6}$, $\chi_c = -154 \cdot 10^{-6}$ (значения магнитной восприимчивости рассчитаны на *г-моль* в-ва). Найденная из этих измерений приблизительная ориентация молекулы совпадает с окончательными результатами. Координаты атомов определялись по проекциям электронной плотности $\rho(xy0)$ и $\rho(x0z)$. Схема расположения молекул в структуре показана на рис. Найденные значения атомных параметров уточнялись методом наименьших квадратов. Te: x 0,1304, y 0,2529, z 0,1106; положения атомов в кольце A: $C_{(1)}$ 0,0690, 0,2195, 0,3267; $C_{(2)}$ 0,0759, 0,1303, 0,5239; $C_{(3)}$ 0,0343, 0,1103, 0,6708; $C_{(4)}$ 0,9846, 0,1798, 0,6250; $C_{(5)}$ 0,9776, 0,2681, 0,4266; $C_{(6)}$ 0,0196, 0,2882, 0,2797; $C_{(7)}$ 0,9391, 0,1575, 0,7839; в кольце B: $C_{(1')}$ 0,1941, 0,2529, 0,3234; $C_{(2')}$ 0,1941, 0,3576, 0,5066; $C_{(3')}$ 0,2378, 0,3576, 0,6534; $C_{(4')}$ 0,2807, 0,2529, 0,6122; $C_{(5')}$ 0,2807, 0,1508, 0,4307; $C_{(6')}$ 0,2378, 0,1508, 0,2838, $C_{(7')}$ 0,3279, 0,2529, 0,7689. Величина стандартного отклонения в определении положения Te $\sigma(r_{Te}) = 0{,}005$ A, $\sigma(r_C) = 0{,}070$ A. Стандартная ошибка измерения длины связи Te — C 0,05 A, измерения угла C — Te — C 2,7°. Длина связи Te — C 2,05 A, валентный угол C — Te — C 101°. Углы, образуемые нормалями фенильных колец A и B (см. рис.) с кристаллографич. осями a, b и c равны для кольца A 74, 33 и 62°, для кольца B 116, 136 и 57°. Угол между нормалями к этим кольцам 62°. Все межмолекулярные расстояния превышают или равны 3,40A, за исключением $C_{(5)}(B)$ — $C_6(B1)$ (3,23A), очень чувствительного к изменению ориентации кольца B. Сумма ковалентных радиусов Te и C с учетом поправки на электроотрицательность (Schomaker V., Stevenson D. P., J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 37) дает расстояние Te — C 2,12 A. Последнее в пределах ошибок опыта + 0,05 A совпадает с определенным в данной структуре. Некоторое сокращение расстояния Te — C авторы объясняют частичным сопряжением между атомом Te и ароматич. остатком. Т. Х.

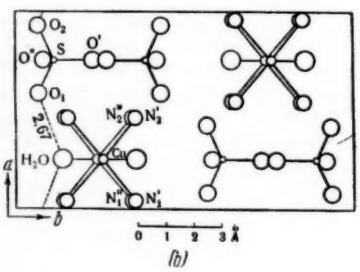


6195. Кристаллическая структура моногидрата тетрамминсульфата меди $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$. Мацци (The crystal structure of cupric tetrammine sulfate monohydrate, $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$. Mazzi

Fiorenzo), Acta crystallogr., 1955, 8, № 3, 137—141 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$. Кристаллы относятся к ромбич. сингонии, параметры решетки: a 7,07, b 12,12, c 10,66 kX, ρ 1,81, $n = 4$, ф. гр. $Pmcn$. Съемки проводились по методу Вейссенберга (на излучении Cu-K_α) и прецессионным методом при $\mu = 30°$ (на излучении Mo-K_α). Из проекций Паттерсона (100) и (001) определены координаты атомов Cu и S. Координаты легких атомов определены из проекций электронной плотности (001) и (100) с последующим 6-кратным применением метода наименьших квадратов для проекции (100). $\Delta_{0kl} = 0{,}15$; $\Delta_{hk0} = 0{,}10$. Координаты атомов: Cu x 0,250, y 0,258, z 0,006; S 0,750, 0,112, 0,252; O(H_2O) 0,250, 0,141, 0,280; O 0,58, 0,068, 0,191; O′ 0,750, 0,230, 0,253; O″ 0,750, 0,081, 0,378; N′ 0,04, 0,355, 0,070; N″ 0,04, 0,346, 0,439. Длина связей (в А) и значения валентных углов: Cu — N′ 2,06, Cu — N″ 2,04, S — O 1,46, S — O′ 1,43, S — O″ 1,40, Cu — H_2O 3,37, Cu — H_2O′ 2,59, H_2O . . . O 2,67; углы: N′ — Cu — N″ 87°, $N'_{(1)}$ — Cu — $N'_{(2)}$ 94°, $N''_{(1)}$ — Cu — $N''_{(2)}$ 92°, $O_{(1)}$ — S — $O_{(2)}$ 110°, O — S — O′ 112°, O — S — O″ 109°, O′ — S — O″ 105°, H_2O — Cu — N′ 83°, H_2O′ — Cu — N′ 95°, H_2O — Cu — N″ 90° H_2O′ — Cu — N″ 90°, $O_{(1)}$ . . . H_2O . . . $O_{(2)}$ 122°. Структура состоит из слоев, параллельных (010) и образованных квадратами $Cu(NH_3)_4$ и тетраэдрами SO_4, связанными молекулами H_2O. Ближайшими к атомам Cu, лежащим в плоскостях симметрии, являются 4 группы NH_3 (2,04—2,06 А) и 2 молекулы H_2O (2,59—3,37 А), которые завершают искаженную октаэдрич. координационную группу. В направлении оси c проходят цепи ...H_2O...Cu(NH_3)$_4$...H_2O...Cu(NH_3)$_4$... 2 атома O из каждого тетраэдра SO_4 образуют водородные связи с соседними молекулами H_2O. В направлении оси a проходят цепи ...HOH...O — SO_2— O...HOH...O — SO_2—O..., перпендикулярные плоскости симметрии. Совершенная спайность в направлении (010) соответствует принятой структуре. Л. Ш.





6196. К ориентированному выделению органических веществ на органических кристаллах-носителях. Брандштеттер, Мартинек (Zur orientierten Abscheidung organischer Stoffe auf organischen Trägerkristallen. Brandstätter M., Martinek A.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 12, 369—370 (нем.)

С целью получения материала для исследования зависимости ориентированного выделения органич. в-в от хим. свойств и строения молекулярных соединений авторами поставлены опыты по выращиванию 70 различных хим. в-в. Опыты производились методами сублимации (Brändstätter M., Mikrochem., 1947, 33, 184) с обязательным нагреванием кристалла-носителя. Исследование показало, что ориентированное выделение органич. в-в имеет общий, а не специфич. характер. Оно не зависит от условий хим. связи и структурной аналогии между кристаллом-носителем и наносимым в-вом, что опровергает данные предыдущих исследователей (Neuhaus A., Z. Elektrochem., 1952, 56, 453; Willems, там же стр. 345), согласно которым предпосылками для ориентированного выделения в-ва на несущей поверхности являются, наряду с другими условиями, некоторая аналогия решеток и определенные соотношения между компонентами в молекулярном соединении. Л. Ш.

6197. Трифенилуксусная кислота. Адамс, Мак-Крон (Triphenylacetic acid. Adams O. W., McCrone Walter C.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 6, 1033—1034 (англ.)

Исследованы кристаллы трифенилуксусной к-ты, полученные из нитробензола или бензилового спирта. Гексагональная модификация, простые формы: гексагональная призма, пинакоид {0001}; отношение осей $a : c = 1 : 0{,}9285$. Параметры решетки: a 14,27, c 13,25 ρ 1,248. Оптич. свойства: $n_p = 1{,}6156$, $n_m = 1{,}6794$, двулучепреломление — отрицательное, мол. рефракция: (5893 А, 25°) $R_{выч} = 85{,}3$, $R_{эксп} = 84{,}4$. Приведена таблица межплоскостных расстояний и интенсивностей. О. Г.

6198. Кристаллическая структура октагидрата гидроокиси стронция, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Смит [The crystal structure of strontium hydroxide octahydrate $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Smith Horold G.], Acta crystallogr., 1953, 6, № 7, 604—609 (англ.)

Проведено рентгенограф. исследование $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Кристаллы тетрагональные, параметры решетки: a 9,00, c 11,58, $\rho_{рент}$ 1,88, $n = 4$, ф. гр. $P4/ncc$. Атомы O молекул H_2O занимают 2 шестикратных общих положения, связанных трансляцией $^1/_2$, $^1/_2$, 0. Каждый атом O связан водородными связями по крайней мере с тремя другими атомами O, так что все 72 атома O участвуют в водородных связях. Из рентгеновских данных не удалось определить, находится ли Sr в положении 0, 0, 0 или 0, 0, $^1/_4$. Приводятся доказательства в пользу последнего положения, которое приводит к координации молекул. воды в квадратную архимедову антипризму. Г. Г.

6199. К вопросу о кристаллической структуре октагидрата гидроокиси стронция, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Прейзингер [Zur Kristallstruktur des Strontiumhydroxyd - Oktohydrat, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Preisinger A.], Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1954, 5, № 1—2, 123—128 (нем.)

Обсуждаются различия в определении федоровской группы и значений координат атомов для структуры $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, полученных в работе Смита (см. реф.

6198) и в работах автора (Grund A., Preisinger A., Anz. Acad. Wiss. Wien, 1951, 88, 41; Preisinger A., Diss., Wien, 1952). Найденные структуры кристаллов в общих чертах одинаковы. Автор считает, что результаты Смита (хотя и полученные для монокристаллов, а не для порошков, как это было сделано автором) не уточняют ранее полученных данных по следующим соображениям: 1) интенсивности отражений на вейссенбергограмме для слоистого кристалла существенно зависят от геометрич. фактора поглощения; 2) учет рассеяния рентгеновских лучей молекулами H_2O при вычислении значений структурного фактора затруднен вследствие того, что молекулы H_2O не имеют центра симметрии. Е. Ш.

6200. Рентгенографическое исследование некоторых вторичных фосфатов из Пуэрто де Сон (Коруна). Асенсио-Амор [Investigación por rayos X de algunos fosfatos de origen secundario hallados en «Puerto se Son» (Coruña). Asensio Amor Isidoro], Estudios geol., 1955, № 25, 43—51 (исп.; резюме франц., англ., нем.)

Приводится рентгенографич. изучение некоторых вторичных фосфатов из Пуэрто де Сон (Коруна). Приведены данные порошкограмм для зогфорита. Основной Fe-фосфат, обнаруженный в том же месторождении и названный кардозонитом, является новым членом дюфренитовой серии. Г. С.

6201. Кристаллохимия шаллерита. Мак-Коннелл (Crystal chemistry of schallerite. McConnell Duncan), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 11-12, 929—936 (англ.)

Описан новый метод нахождения структурной ф-лы сложных силикатов. В этом методе предполагается, что параметры решетки, плотность и хим. состав известны. Для вычисления числа атомов О предлагается ф-ла: $n_0 = DV(C_1p_1 + C_2p_2 + C_3p_3 + \ldots)/26{,}56\Sigma_c$, где n_0 — число атомов О; D — измеренная плотность; V — объем элементарной ячейки в A^3; Σ_c — суммарный весовой процент окислов; C_1, C_2, $C_3 \ldots$ — весовые % оценты окислов; p_1, p_2, $p_3 \ldots$ — отношение мол. веса О к мол. весу окислов, напр. 32 : 60,06 для SiO_2. Число катионов вычисляется по числу атомов О предложенным ранее методом (McConnell, Duncan, Clay Minerals Bull., 1951, **1**, 179—188). Метод иллюстрируется вычислением структурной ф-лы шаллерита, для которого получена порошкограмма (излучение Fe - K_α, диаметр камеры 57,3 *мм*). Приведены значения межплоскостных расстояний и интенсивностей, а также определены параметры решетки для образца, содержащего 6,37% As_2O_5: a 13,36, c 14,24 А, ф. гр. $C\bar{3}m$. Вычисленное значение $n_0 \approx 104$. Получена структурная ф-ла для шаллерита: $8\{[(Mn, Mg, Fe)_{4.0}As_{0.7}]Si_3O_9(OH)_4\}$. Г. С.

6202. Кристаллическая структура цоизита. Фесенко Е. Г., Руманова И. М., Белов Н. В., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 2, 275—278

Для прозрачных и бесцветных кристаллов цоизита, практически не содержащих Fe, получены рентгенограммы вращения по осям a, b и c и рентгенгониометрич. развертки слоевых линий по оси b (излучение Mo-K). Параметры решетки: a 16,20, b 5,50, c 10,14 kX, $n = 4$, ф. гр. *Pnma*. Из проекции Паттерсона на yz установлено, что атомы расположены только на четырех уровнях вдоль оси b. Для определения знаков структурных амплитуд применен статистич. метод. Из полной и взвешенной проекций определены координаты атомов. Вероятная ошибка в определении координат для тяжелых атомов 0,01 kX, для О 0,03 kX. Все катионы, кроме $Al_{(1,2)}$, находятся в частных 4-кратных положениях в зеркальных плоскостях симметрии на высотах $^1/_4$ и $^3/_4$; в этих же положениях находится половина атомов О и ОН. Основу структуры цоизита составляют одинарные колонки из Al-октаэдров, тянущиеся вдоль оси b и соединенные o-группами $[SiO_4]$, ди-o-группами $[Si_2O_7]$ и Ca-полиэдрами. Расстояния Si — O 1,53—1,70 kX; Al — O в колонках 1,93—2.02; в октаэдрах 1,79—2,08 kX. Валентный угол Si — O — Si 161°. Одно ребро Al-октаэдра длиной 2,44 kX указывает на водородную связь $O_{(4)}$ — OH. Ca находится в семивершинниках. Цоизит является смешанным силикатом с ф-лой $Ca_2Al_3[Si_2O_7] \times \times [SiO_4]O(OH)$. Г. С.

6203. О структуре монтмориллонита. Франзен, Мюллер-Хессе, Швите (Beitrag zur Struktur des Montmorillonit. Franzen G., Müller-Hesse H., Schwiete H. E.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 7, 176 (нем.)

Сделана попытка установить рентгенографически изменения монтмориллонитов из разных месторождений при нагревании. Найдены фазы: 1) 900° — аморфная кремневая к-та, кварц, немного шпинели. 2) 1000° — кристобаллит, увеличение доли кварца, шпинели, анортита, уменьшение доли аморфной кремниевой к-ты; 3) 1100° — увеличение доли кристобаллита, анортита и шпинели, появление кордиерита и муллита, ослабление интерференционных линий кварца; 4) 1200° — увеличение муллита, анортита и кордиерита, уменьшение кристобаллита и шпинели. Наблюдения авторов согласуются с ранее опубликованными данными (Bradley W. F., Grim R. E., Amer. Mineralogist, 1951, **36**, 182). Предложена структура монтмориллонита, которая согласуется с имеющимися кристаллографич. и кристаллохим. данными: 2 тетраэдрич. слоя лежат над октаэдрич. слоем, образуя один слоевой пакет. Молекулы H_2O включены между Al(OH)-слоем данного и SiO-слоем следующего пакета. При нагревании вследствие удаления H_2O конфигурация становится подобной пирофиллиту без перегруппировки слоев. Данное расположение соответствует структурной ф-ле $Al_2Si_4O_9(OH)_4$. О. Г.

6204. Об ахтарандите. Бобков Н. А., Казицын Ю. В., Кристаллография, 1955, № 4, 126—134

Исследованы псевдоморфозы, впервые обнаруженные в 1783 г. совместно с вилюитом и гроссуляром в виде превосходных многогранников, имеющих форму тригонтритетраэдров с вершинами обычно притупленными трехгранными пирамидами. Гониометрич. измерение 4 кристаллов на двухкружном гониометре привело авторов к выводу, что все образующие псевдоморфозу грани принадлежит к одной простой форме — тетрагонтриоктаэдру символа {112}. Под микроскопом найдено, что кристаллы ахтарандита состоят из мелких неправильных зерен граната, погруженных в низкодвупреломляющую, почти изотропную массу с мелкими и редкими волокнами серпентина. Хим. анализ (вес %): SiO_2 33,15, Al_2O_3 17,20, Fe_2O_3 11,38. FeO не определялось; TiO_2 0,05, CaO 18,15, MgO 11,60; потери при прокаливании 8,37, влага 0,50, сумма 100,40. Рентгенографически (метод порошка) установлено наличие граната типа гроссуляра, и андрадита, сапонита, каолинита и, вероятно, серпентина. Гранат составляет 50—60% от общей массы ахтарандита. Данные исследования приводят авторов к выводу, что первоначальным минералом, слагавшим кристаллы ахтарандита, был алюмосиликат кальция и магния, который в дальнейшем распадался на гранат, сапонит и каолинит. Этот распад происходил ранее образования вилюита и гроссуляра. В. Ф.-К.

6205. Гровезит, обогащенный марганцем аналог бертьерита. Баннистер, Хей, Смит (Grovesite, the manganese-rich analogue of berthierine. Bannister F. A., Hey M. H., Smith W. Campbell), Mineral. Mag., 1955, **30**, № 229, 645—647 (англ.)

XUM

Описывается новый минерал — гровезит, найденный в виде тонких корочек на образцах марганцовых руд. Минерал встречается в виде тесно сросшихся небольших розеток диам. ~0,5 *мм* и частично покрыт тонким слоем барита. Рентгеновское исследование методом порошка показало, что гровезит принадлежит не к минералам группы хлорита, а к двуслойным минералам группы кронштедтита — бертьерита — амезита. Отобрано 150 *мг* чистого минерала, микроанализ которого дал (вес. %): SiO_2 22,0; Al_2O_3 18,8; Fe_2O_3 4,1; MnO 43,4; MgO 0,8; BaO 0,3; H_2O 9,0; сумма 98,4. Параметры кристаллич. решетки: *a* 5,51, *b* 9,54, *c* 14,36*A*, $\rho_{изм}$ 3,150 $n=4$ $[(Mn, Mg, Al)_3(Si, Al)_2(O, OH)_9]$; ф. гр. D_4^{16}. Оптически одноосный, отрицательный. Плеохроизм: $\beta=\gamma$, параллельно спайности — очень темнокоричневый, α перпендикулярно спайности — красно-коричневый, абсорбция $\beta=\gamma>\alpha$. Показатели преломления для Na-света: α' 1,658, $\beta=\gamma=1,667$.

В. Ф.-К.

6206. Благородный бразильский амблигонит. Шрёдер (Der brasilianische Edelamblygonit. Schröder Alfred), Neues Jahrb. Mineralogie. Monatsh., 1954, № 12, 257—266 (нем.)

Описаны совершенно прозрачные и однородные спайные выколки монокристаллов благородного амблигонита из Минас Жераеш (Бразилия), которые хранятся в музее Минералого-петрографического ин-та в Гамбурге. Рентгенометрически установлено, что спайные выколки отвечают плоскостям (100) и (0$\bar{1}$1), а ребро между ними имеет символ [011]. Хим. анализ дал (вес. %): P_2O_5 47,52; Al_2O_3 33,34· Li_2O 9,45; Na_2O 0,53; F 1,75; H_2O 6,05; прочие 1,6; O за счет F 0,66; сумма 99,6%; уд. в. 3,033. Это отвечает ф-ле (Li, Na)Al(OH, F)PO_4. Приведены расчеты и данные по определению дисперсии, ориентировки и размеров оптич. индикатриссы амблигонита в видимой области спектра. Показатели преломления определены в трех различно ориентированных призмах по углу наименьшего отклонения с точностью 0,00001.

В. Ф.-К.

6207. Химическое, оптическое и рентгенографическое изучение скаутита из Балликраги, Ларн, Северная Ирландия. Мак-Коннелл (A chemical, optical and X-ray study of scawtite from Ballycraigy, Larne, N. Ireland. McConnell J. D. C.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 5-6, 510—514 (англ.)

Исследованы образцы скаутита, найденные в виде включений в ларните в сочетании с тоберморитом. Оптич. константы: n_p 1,595, n_m 1,605, n_g 1,622±0,001, оптически положителен, $2V$ 75°05′. Параметры моноклинной решетки: *a* 6,61, *b* 15,22, *c* 10,98 A, β 115°24′. Приведена порошковая рентгенограмма скаутита. Взаимная ориентация оптич. и кристаллографич. направлений определяется соотношениями: $n_m=b$, $n_g a=30°$, $n_g c=34,5°$. Полумикрохим. анализ дал (вес. %): SiO_2 43,5; R_2O_3 1,2; CaO 46,1, H_2O^- 0,1; H_2O^+ 4,3; CO_2 4,4; сумма 99,6. Хим. ф-ла $Ca_3Si_3O_{18}\cdot 2H_2O\cdot CaCO_3$; $n=2$. Найдено, что монокристаллы скаутита, нагретые до 850°, в результате декарбонации теряют свои оптич. характеристики и их порошкограммы идентичны волластониту.

Р. О.

6208. Прецизионное определение постоянных решетки триклинных кристаллов. Озол Я. К., Невиньш А. Ф., Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 6, 119—130 (резюме лат.)

Излагается асимметрич. метод съемки вращающегося кристалла для прецизионного определения всех параметров элементарной ячейки триклинных кристаллов только на основе рентгенографич. данных. Для $CuSO_4\cdot 5H_2O$ получены следующие результаты (при 25°): *a* 6,1130±0,0015, *b* 10,7121±0,0010, *c* 5,9576±±0,0010 A, α 97,628°±0,010°, β 107,293°±0,012°, γ 77,429°±±0,012°. Авторы считают, что предложенный ими метод дает возможность определить линейные параметры элементарной ячейки триклинных кристаллов с точностью до 1—2 ед. в третьем десятичном знаке, а угловые параметры с точностью до сотых долей градуса. Л. К.

6209. Результаты влияния облучения на диффузию серебра в литий. Заповский В. К., Эршлер Б. В., Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955. Заседания отд. физ.-матем. н., М., Изд-во АН СССР, 1955, 362—368

Ag-фольгу толщиной ~12 μ, предварительно активированную в реакторе, плотно зажимали между двумя Li-пластинками толщиной 0,5 *мм* каждая. Таблетку герметически упаковывали в Al-футляр и помещали в реактор, где плотность потока нейтронов составляла 10^{12} *см*$^{-2}$ *сек*$^{-1}$. Длительность облучения 12—34 часа, т-ра 16°. Глубину проникновения Ag в Li определяли путем измерения активности срезов. Параллельно проводились опыты без облучения при 16, 100 и 150°. В опытах с облучением Ag-фольга полностью растворяется в Li и за 34 часа диффундирует в него на глубину 250 μ. В этих опытах коэфф. диффузии D вычисляли из ур-ния диффузии из бесконечно тонкого слоя. В опытах без облучения D вычисляли из ур-ния диффузии из слоя с постоянной конц-ней. При 16° D при облучении равен $2,4\cdot 10^{-10}$ *см*^{2} *сек*$^{-1}$, а без облучения $0,1\cdot 10^{-10}$ *см*^{2} *сек*$^{-1}$. В последнем случае в интервале 16—100° зависимость $\lg D=f(1/T)$ линейна с энергией активации 3160 *кал/моль*. При более высоких т-рах по мере приближения к т-ре плавления Li D резко возрастает; эксперим. значения D хорошо совпадают с вычисленными по ф-ле Ленгмюра — Дешмана. Сделан вывод, что облучение тепловыми нейтронами увеличивает D в результате образования дефектов решетки.

А. Х.

6210. Изменения свойств графита под действием облучения нейтронами. Клименков В. Н., Алексеенко Ю. Н., Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955. Заседания отд. физ.-матем. н., М., Изд-во АН СССР, 1955, 322—341 (резюме англ.)

Исследованы изменения электросопротивления ρ, теплопроводности λ, теплоемкости c, модуля Юнга E, твердости H, уд. объема V и структуры графита, происходящие под действием облучения в ядерном реакторе. Интенсивность облучения нейтронами $nv\approx$ $\approx 2\cdot 10^{13}$ *см*$^{-2}$ *сек*$^{-1}$. Интегральная доза $nvt=0—10^{21}$ *см*$^{-2}$. Т-ра образцов при облучении 50—250°. Образцы, расположенные вблизи урана, облучались более жесткими нейтронами, чем дальнеоблученные. В результате облучения ρ возрастает в 3—3,5 раза, E и H — в 2 раза, V увеличивается на несколько процентов, λ уменьшается во много (до 20) раз. В начале облучения все эти свойства (особенно ρ, H и E) изменяются быстро, а затем достигают насыщения, которое наступает тем скорее и уровень его тем ниже, чем выше т-ра образца при облучении. Все изменения свойств весьма устойчивы и при комнатных т-рах сохраняются сколь угодно долго. При т-ре отжига, превышающей т-ру облучения, изменения начинают исчезать. Некоторая доля изменений отжигается в области 200—600°; более стойкая часть начинает исчезать при 1000—1100° и полностью отжигается при т-ре рекристаллизации (2000°). Путем измерения c найдено, что при отжиге до 600° облученный графит выделяет тепловую энергию в кол-ве до 1000 *кал/моль*. Выделение энергии начинается при т-ре, несколько большей т-ры облучения, и протекает довольно быстро с максимумом скорости при ~250°. При больших дозах имеется еще один максимум при т-рах >1100°. По данным рентгеноструктурного анализа, под действием облучения среднее межплос-

костное расстояние в решетке возрастает, а расстояние между атомами внутри сеток уменьшается. Изменение параметра решетки в направлении гексагональной оси C значительно больше, чем в направлении оси a, что приводит к увеличению объема элементарной ячейки и V. Анализ расширения линий интерференции показывает, что облучение вызывает измельчание кристаллитов. На основе анализа кривых зависимости исследованных свойств от дозы, кривых отжига и структурных данных сделан вывод, что облучение создает нарушения двух типов. Первичные нарушения довольно быстро накапливаются с ростом дозы до равновесного значения, мало зависят от жесткости спектра нейтронов и весьма нестабильны, полностью отжигаясь при 500—600°. С этими нарушениями связаны изменения ρ, E, H, часть изменения λ и накопления энергии, выделяемой при низкотемпературном отжиге. Эти нарушения обусловлены междуузельными атомами С, выбитыми из узлов быстрыми нейтронами. Вторичные нарушения накапливаются значительно медленнее с ростом дозы и требуют жесткого спектра нейтронов. С ними связаны изменения V и λ, появление стойкого прироста ρ и высокотемпературной части запасенной энергии, а также измельчение кристаллитов. Они весьма стабильны и отжигаются лишь около 2000°. Эти нарушения представляют собой крупные дефекты, созданные быстрыми нейтронами. А. Х.

6211. Отжиг нарушений структуры, вызванных облучением германия. Экспериментальная часть. Браун, Флетчер, Райт (Annealing of bombardment damage in germanium: experimental. Brown W. L., Fletcher R. C., Wright K. A.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 3, 591—596 (англ.).

Выполнены эксперименты по отжигу Ge, облученного электронами с энергией 3 *Мэв*. Цель отжига — устранение нарушений структуры, которые в основном представляют собой пары: пустой узел — атом в междуузлии. Число таких дефектов определялось по изменению проводимости в образцах n-типа. По результатам отжига найдено, что энергия активации для диффузии пустых узлов в Ge равна ~1,7 *эв*. Результаты подтверждают правильность представлений о механизме отжига, высказанных авторами ранее (РЖХим, 1955, 45368). В. К.

6212. Расчеты электростатической энергии натриевовольфрамовой бронзы (Na_xWO_3). Смит [Electrostatic energy calculations for sodium tungsten bronze (Na_xWO_3). Smith J. F.], Phys. Rev., 1954, **95**, № 6, 1369—1373 (англ.)

С целью теоретич. обоснования пределов стабильности куб. фазы рассчитана электростатич. энергия для решетки Na_xWO_3 (I) ($x < 1$). На основании большой величины энергии активации (51,8 *ккал/моль*) для процесса диффузии Na в $Na_{0,78}WO_3$ (РЖХим, 1955, 5228) предполагается преобладание ионной связи в I. Для проверки этого предположения рассчитана электростатич. энергия активации для диффузии Na в $Na_{0,8}WO_3$ с куб. решеткой типа перовскита. При расчете предполагается, что ионы W^{6+}, Na^+ и O^{2-} точечные, ионы Na^+ распределены статистически, а свободные электроны атомов Na распределены равномерно. Вычислено, что энергия активации для процесса диффузии ионов Na в $Na_{0,8}WO_3$ равна ~40 *ккал/моль*. Указаны возможные причины расхождения между вычисленными и эксперим. данными: пренебрежение размерами ионов (их учет приводит к увеличению энергии активации) и возможное упорядочение Na в бронзах указанного состава (РЖХим, 1954, 49449). Из расчетов вытекает, что при малых x энергия активации становится отрицательной; это указывает на самопроизвольную диффузию ионов Na и неустойчивость куб. решетки. Исходя из того, что при малых x I переходит в тетрагональную модификацию (Hägg G., Z. phys. Chem., 1935, **B29**, 192) и что структура этой модификации точно не установлена (Magneli A., Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 1949, **1**, 269), автор предлагает структуру решетки, для которой $a_{тетраг} = (\sqrt{2}/2)\ a_{куб}$ и $c_{тетраг} = a_{куб}$. Расчет полной электростатич. энергии для куб. и тетрагональной структур показывает, что переход первой во вторую происходит при $x = 0{,}352$, что согласуется с эксперим. данными (Hägg G., Z. phys. Chem., 1935, **B29**, 192· Magneli A., Arkiv Kemi, Mineral Geol. 1949, **1**, 213). При $x < 0{,}352$ куб. фаза должна находиться в метастабильном состоянии. А. Х.

6213. Монокристаллы без дислокаций. Харди (Single crystals without dislocations. Hardy H. K.), Research, 1955, **8**, № 2, 57—61 (англ.)

Обзор. Рассматривается вопрос о выращивании совершенных монокристаллов на затравках из так называемых металлич. „усов" и о использовании таких монокристаллов для изготовления высокопрочных изделий. А. Х.

6214. Коэффициент линейного расширения тридимита. Остин (The coefficient of linear thermal expansion of tridymite. Austin J. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6019—6020 (англ.)

Исследование с помощью интерферометрического дилатометра температурной зависимости коэфф. линейного расширения α тридимита показывает, что в интервале т-р 0 — 1000° наблюдаются 4 скачка α при 117, 163, 210 и 475°, отвечающих каким-то структурным превращениям. Средние значения α равны (взято из графика): $25 \cdot 10^{-6}$ (0 — 80°), $> 140 \cdot 10^{-6}$ (117°), $45 \cdot 10^{-6}$ (120—150°), $> 140 \cdot 10^{-6}$ (163°), $55 \cdot 10^{-6}$ (165—210°), $55—12 \cdot 10^{-6}$ (210—300°), $12 \cdot 10^{-6}$ (300—475°), далее α плавно уменьшается до $0 \cdot 10^{-6}$ и принимает после 900° отрицательные значения. Примеси не могут быть причиной этих скачков, так как последние наблюдаются как в тщательно очищ., так и в неочищ. образцах. В. К.

6215. Электрическая и тепловая проводимости одновалентных металлов. Клеменс (The electrical and thermal conductivities of monovalent metals. Klemens P. G.), Austral. J. Phys., 1954, **7**, № 1, 70—76 (англ.)

Рассмотрены причины расхождения между эксперим. значениями электро- и теплопроводности чистых Na, Cu, Ag и Au и результатами теории, основанной на представлении о переносе энергии квазисвободными электронами, взаимодействующими с колебаниями решетки, описываемыми дебаевским спектром (РЖХим, 1955, 51365). Показано, что это расхождение нельзя объяснить ни отклонениями спектра фононов от дебаевского, ни подбором значений характеристич. дебаевской т-ры; отсюда следует необходимость изменения модели квазисвободных электронов. Удовлетворительное согласие с опытом получено, исходя из предположения об отклонении формы фермиевской поверхности от сферич. и связанного с этим непосредственного взаимодействия электронов проводимости с поперечными упругими волнами. В случае Cu, Ag и Au отклонение формы фермиевской поверхности от сферич. настолько значительно, что она касается границы бриллюэновской зоны. Б. Ф.

6216. Влияние ультразвука на фотопроводимость и люминесценцию кристаллов сульфидов цинка и кадмия. Херфорт, Крумбигель (Über die Einwirkung von Ultraschall auf die Leitfähigkeit und Fluoreszenz von Zinksulfid- und Cadmiumsulfidkristallen. Herforth Lieselott, Krumbiegel Johannes), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 2, 39 (нем.)

XUM

При действии ультразвука с частотой 800 *кгц* на возбуждаемые белым или УФ-светом кристаллы ZnS или CdS наблюдается резкое падение фотопроводимости до некоторого постоянного предельного значения, которое уменьшается с ростом интенсивности ультразвука. При максим. использованной интенсивности (0,8 *вт/см*²) фототок падает до нескольких процентов исходной величины. По прекращении действия ультразвука фототок медленно возрастает до исходного значения. Влияния ультразвука на люминесценцию не обнаружено. А. Х.

6217. ***V*-центры в кристаллах иодидов щелочных металлов. Утида, Накаи** (On the *V*-centers in alkali iodide crystals. Uchida Yoichi, Nacai Yoshio), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 6, 928—934 (англ.)

Исследованы свойства *V*-полос поглощения в кристаллах KJ и частично NaJ, аддитивно окрашенных в парах J_2. Исследована область 235—1000 *мк*, примыкающая к границе собственного поглощения KJ. В чистых кристаллах KJ в этой области наблюдается монотонный спад поглощения в сторону длинных волн. Спектр поглощения KJ, окрашенного при 530° в парах J_2 с давл. 1,3 *атм*, состоит из интенсивной главной полосы (I) и двух слабых полос (II и III) на коротковолновом спаде главной полосы. Спектр может быть разложен на три колоколообразные полосы I, II и III с максимумами, соответственно при 365, 298 и ~260 *мк*. Окрашивание из острого Pt-анода (РЖХим, 1955, 39596) дает такой же спектр. При замене Pt на другие металлы *V*-полосы не образуются. Предложена схема уровней на границе металл — кристалл, объясняющая такой результат. В спектре окрашенного NaJ имеются полосы, соответствующие полосам I и II в KJ, но они быстро обесцвечиваются при охлаждении от 550° (т-ра окрашивания) до 20°. Высота полос I и II пропорциональна давлению J_2, в интервале 0,281—1,35 *атм*, откуда сделан вывод, что эти полосы обусловлены двухатомными центрами. Отношение интенсивностей полос I и II равно 2 : 1 при всех давлениях. При нагревании KJ до 310° полосы I и II постепенно обесцвечиваются, а полоса III усиливается. Это усиление прекращается после полного обесцвечивания полос I и II и никаких других изменений в исследованной области спектра при дальнейшем нагревании не происходит. Отношение интенсивностей полос I и II в процессе обесцвечивания сохраняется равным 2 : 1. Освещение в максимумах полос I и II вызывает их обесцвечивание и образование на их месте новой широкой полосы. Авторы считают, что полосы I и II в KJ обусловлены V_2-центрами (два вакантных катионных узла + две дырки). Расщепление V_2-полосы на полосы I и II приписано дублетной структуре атома J в основном состоянии: возбуждение дырки в V_2-центре в $^2P_{3/2}$-состояние дает полосу I, а возбуждение в $^2P_{1/2}$-состояние — полосу II. Полоса III приписана какому-либо из типов *V*-центров. А. Х.

6218. Последействие всестороннего сжатия на центры окраски в галогенидах щелочных металлов и фториде кальция. Кияма, Миномура, Оура (The after-effect of hydrostatic pressure on the color centers in alkali halides and calcium fluoride. Kiyama Ryo, Minomura Shigeru, Oura Masahiro), Proc. Japan Acad., 1954, **30**, № 8, 764—768 (англ.)

Продолжено (РЖХим, 1955, 13499) исследование влияния остаточного напряжения на полосы поглощения окрашенных кристаллов. Монокристаллы NaCl, KCl, KBr и KJ окрашивали электролизом при т-рах 550, 570, 590, 610, 630 и 650° и промеряли спектр поглощения окрашенного образца относительно неокрашенного при 20° в области 240—1000 *мк* для NaCl, KCl и KJ или в области 220—1000 *мк* для KBr. Затем кристаллы подвергали всестороннему сжатию в масле при 7500 *am* в течение 48 час. и после снятия давления определяли положение максимумов полос поглощения при: 287 и 556 *мк* для NaCl; 245, 561 и 833 *мк* для KCl; 226 и 624 *мк* для KBr и 278 и 793 *мк* для KJ (указано положение максимумов до сжатия). Все максимумы, кроме 833 *мк* (KCl), после сжатия смещаются в сторону коротких волн. Смещение возрастает от 1—4 *мк* для т-ры электролиза 550° до 18 *мк* для 650°. Аналогичные опыты проведены на бесцветном и прозрачном естественном монокристалле CaF_2, окрашенном рентгеновскими лучами. Положение максимумов до сжатия: 234,5, 267,5, 335, 397 и 580 *мк*; после сжатия: 233, 265, 330, 395 и 568 *мк*. Коротковолновое смещение приписано уменьшению радиуса потенциальной ямы вакантного узла, связанного с центром окраски, с увеличением остаточного напряжения. Различия в величине смещения разных максимумов объяснены различной природой центров окраски. А. Х.

6219. Люминесценция системы β-$Zn_3(PO_4)_2$ — $Cd_3(PO_4)_2$ Mn. Смит, Пауэр (Luminescence of the system β-$Zn_3(PO_4)_2$ — $Cd_3(PO_4)_2$: Mn. Smith A. L., Power A. D.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 5, 244—247 (англ.)

$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Cd_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ получают смешением р-ров Na_2HPO_4 и $ZnSO_4$ или $CdSO_4$. Фосфоры готовят перемешиванием водных суспензий готовых фосфатов в определенных соотношениях с $MnSO_4$ в шаровой мельнице в течение 14 час. с последующей сушкой при 160°. Шихту прокаливают при 650 или 875° на воздухе дважды по 1 часу с небольшим промежуточным размолом. При возбуждении электронами наблюдается изменение спектрального максимума излучения при замене Zn на Cd, но этот сдвиг не является линейной функцией молярной доли Cd. На кривой максимум свечения — состав наблюдаются резкие точки перегиба, отвечающие резким фазовым превращениям (по данным рентгеноструктурного анализа). β - $Zn_3(PO_4)_2$ - Mn имеет максимум излучения при ~638 *мк*, (0,8 Zn·0,2 Cd)$_3(PO_4)_2$-Mn при ~628 *мк*, (0,5 Zn·0,5 Cd)$_3$-$(PO_4)_2$ - Mn при ~ 660 *мк* и $Cd_3(PO_4)_2$ - Mn при ~623 *мк*. Яркость катодолюминесценции сначала падает при замене Zn на Cd, в интервале 30—90% Cd остается постоянной и равной 40% яркости $Zn_3(PO_4)_2$-Mn и далее увеличивается до 60% указанной яркости для чистого $Cd_3(PO_4)_2$-Mn. Б. Г.

6220. Расширение полосы поглощения прогретых кристаллов NaCl, покрытых пленкой серебра. Ворст, Декейзер (Broadening of the absorption band of heated silvered NaCl crystals. Vorst W. van der, Dekeyser W.), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 12, 280 (англ.)

Продолжены исследования (РЖХим, 1955, 1733) окрашенных кристаллов NaCl, покрытых тонкими пленками Ag. Коротковолновая граница пропускания оптики спектрографа Хильгера была 1800 А, поэтому в окрашенных кристаллах NaCl наблюдалась только F-полоса, но не полосы собственного поглощения NaCl при 1580 и 1280 А. Кристалл NaCl, покрытый пленкой Ag толщиной ~100 А, давал такой же спектр, как чистый кристалл. После прогрева кристалла при 150° или более высокой т-ре до превращения слоя Ag в слой AgCl появлялось поглощение в близкой УФ-области, длинноволновая граница которого смещалась от 2400 к 2100 А при увеличении толщины слоя Ag и повышения т-ры. Максимумы этого поглощения расположены при 1865, 1950 и 2090 А. Исходя из того, что наблюдаемый эффект является чисто поверхностным, авторы заключают, что он аналогичен расширению полосы поглощения кристаллов AgBr в результате оптич. сенсибилизации. Указано, что результаты предыдущей работы (см. ссылку) подтверждают предположение о суще-

ствовании промежуточного слоя AgCl между NaCl и упорядоченным слоем Ag и показывают, что этот слой образуется только при определенной т-ре (150°), совпадающей с т-рой упорядочения слоя Ag на NaCl. А. Х.

6221. **Изучение линейчатого спектра поглощения PbJ_2 при низких температурах. Никитин, Перни** (Étude du spectre de raies d'absorption de PbI_2 aux très basses températures. Nikitine Serge, Perny Guy), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 1, 64—66 (франц.)

Исследованы спектры поглощения тонких поликристаллич. пластинок PbJ_2. При повышенных т-рах собственное поглощение кристалла простирается от УФ- до зеленой части спектра, где оно оканчивается четкой площадкой. На этой площадке можно различить слабую и широкую (80 А) полосу при 4950 А, сопровождаемую минимумом поглощения. При т-ре кипящего азота интенсивность полосы сильно возрастает, ширина уменьшается до 40 А, а положение не изменяется. При т-рах жидких водорода и гелия полоса превращается в линию, а со стороны коротких волн появляются еще несколько линий и весьма четкая площадка поглощения. Длины волн линий (в А): λ_1 4947, λ_2 4896, λ_3 4858, λ_4 4845 (всюду ± 1 А). Положение 1-й линии не изменяется с т-рой. Все линии, кроме первой ($n = 1$), хорошо удовлетворяют сериальной ф-ле водородоподобного атома: $\nu_n = 20\,711 - 1144/n^2$ $см^{-1}$ ($n = 2, 3, 4 \ldots$). Значение ν_∞ хорошо совпадает с экспериментом. Эта серия приписана экситону. Рассмотрены возможные причины выпадения линии $n = 1$ из водородоподобной серии. А. Х.

6222. **Об ориентации ионов Eu^{3+} в кристаллической решетке CaF_2. Феофилов П. П.**, Докл. АН СССР, 1954, **99**, № 5, 731—733

Разработанный автором люминесцентно-поляризационный метод (РЖХим, 1955, 9123) применен для определения ориентации ионов Eu^{3+} относительно осей симметрии кристаллов CaF_2. С этой целью исследовалась зависимость поляризации люминесценции P синтетич. кристаллов CaF_2 — EuF_3 (10^{-2} %) от взаимного расположения электрич. вектора возбуждающего линейно-поляризованного света и осей симметрии кристалла. Исследование проводилось на пластинках, вырезанных параллельно плоскости куба (100). Если угол α между возбуждающим вектором и ребром куба в плоскости пластинки равен нулю, то люминесценция не поляризована; при $\alpha = 45°$ наблюдается значительная поляризация, различная для различных линий в спектре излучения. Сопоставление эксперим. зависимостей $P(\alpha)$ с рассчитанными для различных случаев ориентации показывает, что ионы Eu^{3+} ориентируются в кристаллах CaF_2 вдоль четырех осей симметрии третьего порядка. Такой характер ориентации показывает, что ионы Eu^{3+} изоморфно замещают ионы Ca^{2+} в кристаллич. решетке CaF_2. Обнаруженные в работе два типа спектров люминесценции CaF_2 - Eu свидетельствуют о двух возможных типах внедрения ионов Eu^{3+} в кристаллич. решетку CaF_2. П. Ф.

6223. **Экспериментальное определение природы элементарных излучателей иона Eu^{3+} в CaF_2. Феофилов П. П.**, Докл. АН СССР, 1954, **99**, № 6, 975—978

Метод поляризационных диаграмм люминесценции, предложенный С. И. Вавиловым (Ж. эксперим. и теор. физики, 1940, **10**, 1363) для определения природы (мультипольности) элементарных излучателей, применен к исследованию люминесценции Eu^{3+} в монокристаллах $CaFe_2$ - Eu. Основываясь на данных, полученных в предыдущей работе (реф. 6222) относительно характера ориентации элементарных излучателей иона Eu^{+3} (ориентация вдоль осей симметрии третьего порядка), автор рассчитал зависимости интенсивности (I) и поляризации (P) люминесценции [возбуждение через грань, параллельную (100), наблюдение через грань, параллельную (110)] от угла поворота (η) электрич. вектора возбуждающего линейно поляризованного света. Расчет, произведенный для четырех типов элементарных дипольных излучателей (электрич. и магнитные линейные, π_e и π_m, и круговые, σ_e и σ_m), показывает, что исследование зависимостей $I(\eta)$ и $P(\eta)$ позволяет сделать однозначный вывод о мультипольности излучателей (в предположении, что поглощение света осуществляется линейными электрич. осцилляторами). В ряде случаев нет необходимости исследовать полностью зависимости $I(\eta)$ и $P(\eta)$, и определение природы излучателей может быть сведено к качеств. наблюдениям знака P и характера зависимости $I(\eta)$. Установлено, что среди наиболее интенсивных линий в спектре люминесценции иона Eu^{3+} в CaF_2 имеются линии, соответствующие всем четырем возможным типам дипольных излучателей (π_e, π_m, σ_e, и σ_m). П. Ф.

6224. **Атомные конфигурации в центрах люминесценции. Рансиман** (Atomic configurations in luminescent centres. Runciman W. A.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, Suppl. № 4, S78—S85 (англ.)

Образование центров люминесценции в кристаллофосфо́рах, активированных ионами, имеющими заряд, отличный от заряда ионов решетки основного в-ва, рассматривается с точки зрения принципа локальной компенсации заряда. Необходимые для компенсации заряда вакантные места или посторонние ионы должны находиться в непосредственной близости от иона активатора. Колебательные частоты групп ионов, образующих центр люминесценции, могут проявляться в отдельных случаях в спектрах поглощения и излучения кристаллофосфо́ров. С этих точек зрения в статье рассматриваются фосфо́ры на основе окислов металлов II группы, Ba_2CaUO_6 и CaF_2. При активации окислов 3-валентными ионами (CaO-Bi, MgO-Cr) избыточный заряд двух катионов активатора компенсируется одной катионной вакансией. Расчет частот колебаний ионов Bi, расположенных симметрично вблизи вакансии, дает значения, согласующиеся с наблюдаемыми в спектрах CaO-Bi при т-ре жидкого воздуха. Избыточный заряд может быть также компенсирован заменой 2-валентного катиона на 1-валентный в фосфо́рах CaO-(Bi, Li) и MgO-(Cr, Li). Заряд 4-валентного активатора компенсируется одной катионной вакансией или двумя 1-валентными катионами [MgO-(Mn, Li)] Заряд 6-валентного активатора компенсируется двумя катионными вакансиями или четырьмя 1-валентными катионами [CaO-U и CaO-(U, Li)]. Рассмотрена структура центров свечения в сложных фосфо́рах Ba_2CaUO_6-Sm и Ba_2CaUO_6-(Sm, Li). В фосфо́рах CaF_2-U компенсация избыточного заряда (4+) может осуществляться посредством двух вакансий Ca^{2+}, четырех 1-валентных катионов, замещающих 4 иона Ca^{2+}[(CaF_2-(U, Li)], или четырех 2-валентных анионов, замещающих 4 иона F^-[(CaF_2-(U, O)]. Явление сенсибилизированной люминесценции рассматривается как перенос энергии между ионами, находящимися в пределах одного сложного люминесцирующего центра. Теория локализованной компенсации заряда позволяет объяснить различие в спектре излучения данного активатора в различных основаниях. Б. Г.

6225. **Развитие люминесценции после Оксфордской конференции 1938 г. Гендерсон** (The development of luminescence since the 1938 Oxford Conference. Henderson S. T.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, Suppl. № 4, S1—S4 (англ.)

Обзор работ по люминесценции с 1938 г. Библ. 92 азв. Б. Г.

6226. Исследование новых фосфóров, особенно пирофосфатов. Ранби, Маш, Гендерсон (The investigation of new phosphors, with particular reference to the pyrophosphates. Ranby P. W., Mash D. H., Henderson S. T.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, Suppl. № 4, S18—S25 (англ.)

Найдено, что кроме известного фосфóра $Ba_2P_2O_7$-Ti можно получить фосфóры на основе $Ca_2P_2O_7$ (I), $Sr_2P_2O_7$ (II) и $Ba_2P_2O_7$ (III), активированных Sn^{2+}, Sn + Mn и Ce^{4+} + Mn. III, активированный Sn, дает красное свечение при возбуждении λ 2537 А, если $BaO:P_2O_5 = 2:1{,}08$, и синее свечение, если $Ba:P_2O_5 = 2:1{,}25$. $Sr_2P_2O_7$-Sn дает синее свечение во всех случаях; оптимальный состав: $2SrO:1{,}05\ P_2O_5$. Этот фосфóр можно активировать Sn + Mn; при этом появляется полоса Mn, а полоса Sn слабеет. $Ca_2P_2O_7$-Sn дает очень слабое свечение, но при частичной замене Ca на Sr яркость сильно возрастает. Фосфóры получают прокалкой при 900° в атмосфере водяного пара смеси $MHPO_4$ (M = Ca, Sr, Ba) или $(NH_4)_2HPO_4$ с MCO_3 и 2—4% Sn. Различная люминесценция смесей фосфатов связана с различием в кристаллич. структуре. I существует в 3 модификациях (α, β, γ), II — в двух (α, β) и III — в двух (α, δ). Точка превращения: для I $\gamma \xrightarrow{750^\circ} \beta \xrightarrow{1150^\circ} \alpha \rightarrow$ → плавление; для II $\beta \xrightarrow{750^\circ} \alpha \rightarrow$ плавление; для III $\alpha \xrightarrow{790^\circ} \delta \rightarrow$ → плавление; α-формы имеют ромбич. структуру с параметрами: I *a* 8,44; *b* 12,52; *c* 5,26 А; II 8,87; 13,27; 5,39; III 9,35; 13,87; 5,61. Для остальных структур приведены рентгеновские данные. Пирофосфаты Ca — Sr, активированные Sn^{2+}, в α- и β-модификациях имеют синее свечение, но при введении Mn α-форма люминесцирует оранжевым или розовым светом, а β-форма — желтым. При этом Sn^{2+} является сенсибилизатором. III дает фосфóр с Ti только в δ-форме. Sn^{2+} активирует α-$Ba_2P_2O_7$ (зеленое свечение) и δ-$Ba_2P_2O_7$ (красное свечение). Открыт новый активатор пирофосфатов — Ce^{4+}. При дополнительном введении Mn, Ce^{4+} ведет себя как сенсибилизатор. Б. Г.

6227. Свечение и кристаллическая структура некоторых новых фосфóров. Мак-Киг, Стюард (The luminescent properties and crystal structure of some new phosphor systems. McKeag A. H., Steward E. G.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, Suppl. № 4, 526—531 (англ.)

Описаны пирофосфаты Ba и Sr, активированные Sn и Mn, и смешанные силикаты Zn — Si, Cd — Si и Ba — Sr — Si, активированные Mn и Ce + Mn. Фосфаты получали спеканием $(NH_4)HPO_4$ и $BaHPO_4$ (или $SrHPO_4$) с добавкой 1—2% Sn в восстановительной атмосфере с последующей прокалкой на воздухе для окисления частично восстановленного Sn. Обнаружены 4 модификации пирофосфатов Ba: $2BaO \cdot P_2O_5$, полученный при $t > 800°$ (I), $2BaO \cdot P_2O_5$, полученный при 700° (II), $3BaO.\ 2P_2O_5$, полученный при $t > 800°$ (III) и $3BaO \cdot 2P_2O_5$, полученный при 700° (IV). Приведены межплоскостные расстояния и интенсивности линий на порошкограммах I—IV. Цвет свечения при возбуждении λ 2537 А: I красный, II зеленый, III синий и IV кремовый. Фосфóры возбуждаются также рентгеновскими и катодными лучами. При возбуждении λ 2537 А при т-ре жидкого воздуха они не дают вспышки при нагревании. Фосфаты Sr активированы Sn + Mn. При повышении конц-ии Mn цвет свечения переходит от синего к розовому. Силикаты приготовляли спеканием SiO_2 и соответствующих карбонатов или окислов при 1000° (для Zn — Li) или при 900° (для Cd — Li). Фосфóры возбуждаются λ2537 А и катодными лучами. Цвет свечения силикатов Zn — Li зависит от состава основания и конц-ии активатора (Mn) и изменяется от желто-зеленого до оранжевого. $CdO \cdot Li_2O \cdot SiO_2$ (1% Mn) имеет зеленый цвет свечения; $CdO \cdot Li_2O \cdot SiO_2$ · (0,1% Mn) — оранжевый. Силикаты Ba — Sr — Si, активированы Ce + Mn. При возбуждении полосой 2000—3800 А они излучают в оранжево-красной части спектра. Цвет свечения силиката Ba — Li (активатор Ce + Mn) оранжевый и делается тем более красным, чем большая часть Ba замещена на Sr. Кол-во Li_2O в фосфóре должно быть не <20 мол.% суммы основных окислов. Отношение $RO:SiO_2$ (RO = BaO + SrO + + Li_2O) от 2 : 1 до 3 : 2. Б. Г.

6228. Некоторые необычные фосфóры. Ротшилд (Some unusual phosphors. Rothschild S.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, Suppl. № 4, S32—S33 (англ.)

Фосфат бора BPO_4 получают нагреванием смеси фосфата аммония с борной к-той при 800°. Люминофор получают прокалкой смеси 5 ч. BPO_4 + 1 ч. $TlNO_3$ в закрытом кварцевом тигле при 800° в течение 30 мин. При возбуждении коротковолновыми УФ-лучами люминофор излучает с максимумом при 3185 А. Ванадаты металлов II группы получают выпариванием смеси ванадата аммония с соответствующим нитратом до удаления газообразных продуктов и прокалкой при 800° в течение 30 мин. Лучшие фосфóры отвечают составу $3MO \cdot V_2O_5$, где M = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn или Cd. Ванадаты относятся к безактиваторным фосфóрам, но в отличие от вольфраматов ванадаты с различными катионами имеют различные спектры свечения. По аналогии с галофосфатом Ca синтезирован арсенатоапатит Ca. Он получен прокалкой смеси из 10 ч. арсената Ca с 1,3 ч. $CaCl_2$, 0,25 ч. $PbCl_2$ и 0,1 ч. $MnCO_3$ при 700° в течение 30 мин. Фосфор имеет спектр свечения, похожий на ZnS-Mn. Так же приготовлен фтороарсенатоапатит с активаторами Sb и Mn, который имеет желтый цвет свечения. Б. Г.

6229. Физические измерения и природа центра свечения. Шулман (Physical measurements and the nature of the luminescent centre. Schulman J. H.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, Suppl. № 4, S64—S69 (англ.)

Из относительно простых физ. измерений свойств фосфóра могут быть получены важные сведения о природе центра свечения. Из сопоставления температурной зависимости выхода и скорости затухания свечения можно получить сведения о безизлучательных переходах и вычислить соответствующие энергии активации. Из этих же измерений можно узнать о взаимодействии активаторов, напр., при сенсибилизации или при концентрационном тушении. Из добавочных измерений низкотемпературного поглощения, положения максимума излучения, ширины спектра и их изменений с т-рой можно построить кривую центра в конфигурационных координатах. Сведения о передаче энергии в нефотопроводящих сенсибилизованных фосфóрах можно получить из измерений спектров поглощения (отражения) и квантового выхода при различных хим. составах фосфóра. Аналогичные измерения позволяют исследовать образование пар или более сложных агрегатов активаторов и определить силу осциллятора. Б. Г.

6230. Двухвалентный марганец как центр свечения. Клик (Divalent manganese as a luminescent centre. Klick C. C.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, Suppl. № 4, S74—S78 (англ.)

Критический анализ работ по свечению Mn^{2+}. Из последних эксперим. и теор. работ следует,, что в возбужденном состоянии четыре 3*d*-электрона имеют параллельный спин, а один — антипараллельный; в основном состоянии все электроны имеют параллельный спин. Из вычисленной на основании эксперим. данных кривой потенциала в конфигурационных координатах следует, что после оптич. переходов наблюдается лишь незначительная релаксация решетки вокруг иона Mn^{2+}. Из этого следует, что несимметричная полоса излучения иона Mn^{2+} обусловлена переходами на дискрет-

ные колебательные уровни основного состояния. В другом распространенном объяснении предполагается наличие нескольких подполос в спектре свечения, отвечающих электронным состояниям иона. Имеющиеся эксперим. данные не позволяют сделать выбор между этими двумя альтернативами. Наблюдающиеся в силикатных фосфорах зеленая и красная полосы свечения объясняются либо тем, что одна из них отвечает одиночному иону, а вторая — агрегату из ионов активатора, либо тем, что ион активатора в двух случаях имеет разное координационное число. По мнению автора, второе обозначение более правильно. Б. Г.

6231. Поглощение, излучение и запасание энергии в фосфо́рах. Гарлик (Absorption, emission and storage of energy in phosphors. Garlick G. F. J.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, Suppl. № 4, S85—S90 (англ.)

На основании анализа эксперим. данных по поглощению, излучению и запасанию энергии в фосфорах делается вывод, что центры свечения представляют собой обширные комплексы, в которых принимают участие многие атомы решетки. Основным состоянием центра является энергетич. состояние решетки, возмущенное внедрившимся катионом. Центр имеет возбужденный электронный уровень и некоторые уровни прилипания. Наличие уровня, отвечающего возбужденному состоянию, делает возможным переход электрона с этого уровня в полосу проводимости при термич. или оптич. стимуляции. Наличие уровней прилипания в центре свечения следует из отсутствия повторных локализаций электронов при термич. высвечивании. Переход электронов с этих уровней на основной уровень происходит минуя зону проводимости. Из предварительных опытов с монокристаллами следует, что изменение диэлектрич. свойств микрокристаллич. фосфо́ров при возбуждении связано не с эффектом прилипания электронов в объеме кристалла, а с влиянием поверхности частиц. Б. Г.

6232. Свечение и электропроводность кристаллофосфо́ров. Брозер, Брозер-Варминский (Luminescence and electrical conductivity of crystal phosphors. Broser I., Broser-Warminsky R.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, Suppl. № 4, S90—S94 (англ.)

Исходя из зонной модели кристалла с широким распределением по энергиям локальных уровней дефектов решетки, выведены ур-ния, связывающие люминесценцию и фотопроводимость в кристаллофосфо́рах высокой эффективности с интенсивностью возбуждения в стационарных условиях. Для нестационарных условий полученные ф-лы пригодны только для процесса затухания, но не возбуждения. Получены ур-ния, описывающие изменение проводимости и свечения при нагревании фосфо́ра. Эксперим. данные, полученные на монокристаллах ZnS и CdS, согласуются с теоретическими. Вычислено распределение ловушек для кристалла CdS из кривых затухания и термич. высвечивания. Б. Г.

6233. Возбуждение фосфо́ров электронами. Гарлик (Excitation of phosphors by electrons. Garlick G. F. J.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, Suppl. № 4, S103—S106 (англ.)

Сделана попытка найти рациональную основу для построения колич. теории катодолюминесценции. Особое внимание обращено на рассеяние первичных электронов за счет упругих и неупругих столкновений, на влияние рассеяния на вторичную эмиссию и на распределение вторичных электронов, ответственных за возбуждение свечения в фосфоре. Рассмотрен процесс проникновения первичного электрона в фосфо́р и отмечена ограниченная применимость закона Томаса — Уиддингтона. Показано, что энергетич. выход ε катодолюминесценции определяется безызлучательными переходами вторичных тепловых электронов. В существующих фосфо́рах теоретич. предел ε почти достигнут. Б. Г.

6234. Светящийся экран для работы с электронами очень малых энергий. Кейзел, Кларк (A luminescent screen for use with very low-velocity electrons. Kaisel S. F., Clark C. B.), J. Opt. Soc. America, 1954, **44**, № 2, 134—135 (англ.)

Для радиоспектроскопа разработан экран, светящийся при энергии электронов в 3 *в* и токе луча 1μ *а* (плотность тока ~10 *μа/см²*). Экран состоит из фосфора ZnO + Zn, осажденного из спирт. суспензии на стекло, покрытое прозрачным проводящим слоем из Sn. Другие фосфоры, в том числе виллемит и сульфиды Zn и Cd, начинают светиться только при энергиях электронов, в 5—10 раз бо́льших. Пары масла из насоса отравляют экран в результате р-ции, проходящей с фосфором при облучении электронами. В отпаянных трубках отравления не происходит. Б. Г.

6235. Зонная структура графита. Картер, Крамханел (Band structure of graphite. Carter J. L., Krumhansl J. A.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 12, 2238—2239 (англ.)

Разработанная Уоллесом (Wallace P. R., Phys. Rev., 1947, **71**, 622) теория электронных свойств графита содержит в себе неверные заключения. В частности, из них следует равенство нулю коэфф. Холла нормального графита, что противоречит опытным данным. На этом основании слишком общие условия Уоллеса $H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44}$ заменяются более точными $H_{11} = H_{33} < H_{22} = H_{44}$, где H_{ij} матричные элементы гамильтониана. При этих условиях зонная структура несколько изменяется, а кривая плотности состояний в зависимости от энергии становится асимметричной. В связи с этим следует ожидать аналогичной асимметрии у коэфф. Холла и изменения сопротивления при добавлении примесей. Н. С.

6236. Замечание о зонной структуре кремния. Белл, Хенсман, Дженкинс, Пинчерл (A note on the band structure of silicon. Bell D. G., Hensman R., Jenkins D. P., Pincherle L.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 6, 562—563 (англ.)

Энергетический спектр кристалла Si исследован в одноэлектронном приближении по методу ячеек. Волновая функция в каждой ячейке определяется в виде линейной комбинации решений ур-ния Шредингера со сферически симметричным потенциалом и одинаковым значением энергии (λ). Коэффициенты линейной комбинации и энергия электрона для произвольного волнового вектора — $E(\mathbf{k})$ определяются из вариационного условия, включающего варьирование также по λ. Согласно методу, разработанному ранее (РЖФиз, 1956, 1170), условия непрерывности волновой функции на границах ячейки формулируются путем включения в вариационное условие некоторых поверхностных интегралов. Расчет показывает трехкратное вырождение уровней с $\mathbf{k} = 0$, примыкающих к запрещенной зоне сверху и снизу, и дает для ширины этой зоны значение 1,3 *эв* вместо эксперим. значения 1,12 *эв*. Результаты качественно согласуются с результатами расчетов для алмаза и Ge по методу ортогонализированных плоских волн Германа (Herman F., Phys. Rev., 1952, **88**, 1210) и Германа и Каллавея (РЖФиз, 1954, 671). К. Т.

6237. О расчете поляронов прямыми вариационными методами. Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, **27**, № 5, 651—653

Сравниваются результаты применения прямого вариационного метода в расчете полярона (РЖФиз, 1954, 2697) с результатами расчета в адиабатическом приближении («Исследования по электронной теории кристаллов», Изд-во технико-теор. лит-ры, 1951)

XUM

Энергия основного состояния полярона в щелочно-галоидных кристаллах (как и в других кристаллах с сильной связью «лишнего» электрона с колебаниями решетки) меньше при втором методе расчета вопреки тому, что утверждали цитированные авторы. Показана неприменимость вариационного метода для расчета эффективной массы полярона. Сравнительно точное определение энергий основного состояния полярона не обеспечивает такой же точности определения его эффективной массы, так как в вариационном методе навязывается вид зависимости энергии полярона от импульса. Этим объясняется разброс полученных вариационным методом значений эффективной массы полярона от долей и до нескольких сот эффективных масс электрона. Указано преимущество адиабатического приближения для определения эффективной массы полярона, состоящее в том, что в этом случае зависимость энергии от импульса определяется в результате решения дифференциального ур-ния. М. Д.

6238. Структура π-зоны графита. Джонстон (The structure of the π-band of graphite. Johnston D. F.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A227**, № 1170, 349—358 (англ.)

Для исследования структуры поверхностей энергии π-зоны графита вблизи поверхности Ферми применяется 3-мерная модель в приближении сильной связи. Базисом для этой модели служат функции атомных оболочек $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ четырех атомов С, образующих элементарную ячейку. Этому базису соответствует вековой определитель 16-го порядка. Однако автор применяет сокращенный базис из $2p_z$-оболочек, что приводит к вековому определителю 4-го порядка. Такая упрощенная модель позволяет объяснить особенности эффекта Холла у графита (РЖХим, 1955, 39602), что оправдывает ее пригодность. Каждому значению волнового вектора **k** в вековом ур-нии соответствуют 4 значения энергии, поэтому зона проводимости подразделяется на 4 зоны. Решение векового ур-ния показывает, что для 1-й и 2-й зон состояний электронная энергия почти везде отрицательна, тогда как для 3-й и 4-й зон она почти везде положительна. Эти два ряда зон сильно удалены один от другого повсюду, кроме триадных осей, где 2-я и 3-я зоны перекрываются на $4 \cdot 10^{-3}$ эв. Основной вклад в явления проводимости вносят состояния, заключенные между энергетич. поверхностями $\varepsilon = \varepsilon_0 + 3kT$ и $\varepsilon = \varepsilon_0 - 3kT$, где ε_0 — энергия Ферми. Положение этой области зависит от числа электронов в π-зонах или от числа электронов, удаленных из-за присутствия уровней захвата. При т-рах $< 100°$ К она сконцентрирована около триадных осей и размывается по мере повышения т-ры. Г. Э.

6239. О теориях полупроводников в свете новых исследований. Тешнер (Sur les théories des systèmes de semi-conducteurs à la lumière de nouvelles recherches. Teszner S.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 12, 53S—54S (франц.)

6240. Уровень Ферми в аморфных пленках сурьмы. Тафт, Апкер (Fermi level in amorphous antimony films. Taft E., Apker L.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 6, 1496—1497 (англ.)

Исследованы вольтамперные характеристики фотоэмиссии с тонких пленок Sb, полученных испарением в вакууме. При толщине <300 А пленки обладают полупроводниковыми свойствами. Уровень Ферми расположен на $\sim 0{,}1$ эв выше заполненной зоны. Пленки необратимо превращаются в нормальные кристаллич. металлич. пленки при 200° или несколько выше. Результаты согласуются с более старыми измерениями электросопротивления (Suhrmann R., Berndt W., Z. Physik, 1940, **115**, 17) и оптического пропускания (РЖХим, 1955, 9126) тонких пленок Sb и подтверждают аморфное состояние полупроводниковых пленок Sb, аналогичное состоянию пленок As (Phys. Rev., 1949, **75**, 1181). Ч. М.

6241. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны в ZnS. Ван-Дорн (Temperature dependence of the energy-gap in ZnS. Van Doorn C. Z.), Physica, 1954, **20**, № 12, 1155—1156 (англ.)

Измерена температурная зависимость оптического пропускания монокристалла ZnS в области, прилегающей к длинноволновой границе поглощения. При высоких т-рах кристалл ZnS толщиной $\sim 0{,}2$ мм находился в атмосфере N_2, при низкой т-ре — в жидком N. Приведены кривые пропускания при 77, 293, 403, 483, 618, 683, 768 и 878° К и кривая зависимости границы поглощения (определена по точке, соответствующей 50% пропускания) от т-ры. Из последней кривой следует, что температурный коэфф. ширины запрещенной зоны изменяется от $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ эв/°К при 77°К до $8{,}5 \cdot 10^{-4}$ эв/°К при 800°К в хорошем согласии с более старыми измерениями (РЖХим, 1954, 40934, Möglich F., Rompe R. Z. Phys., 1942, **119**, 472). Ч. М.

6242. Электрические свойства NiO. Морин (Electrical properties of NiO. Morin F. J.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 6, 1199—1204 (англ.)

Измерены электропроводность, постоянная Холла, термо-э. д. с. и оптич. поглощение спекшихся поликристаллич. образцов NiO, содержащих от $\sim 10^{17}$ до $\sim 10^{22}$ $см^{-3}$ примеси Li^+. Результаты измерений аналогичны результатам, полученным для α-Fe_2O_3 (Phys. Rev., 1951, 83, 1005). Конц-ия примеси $< 10^{18} см^{-3}$ не влияет на электропроводность. Эффект Холла отсутствует. Данные по термо-э. д. с. показывают, что положение уровня Ферми изменяется с т-рой и концией примеси. Спектр поглощения состоит из трех полос с максимумами при $\sim 1{,}0$, 1,9 и 2,7 эв. Теоретич. анализ результатов аналогичен проведенному автором для α-Fe_2O_3 (РЖХим, 1955, 51383) и дает колич. согласие с эксперим. данными. П. С.

6243. Электропроводность вольфрамата натрия. Орнатская З. И., Козина О., Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1954, **36**, 21—28

Исследована проводимость σ мелкокристаллич. Na_2WO_4, спрессованного либо при низком, либо при высоком (1700 $кГ/см^2$) давлении и прокаленного на воздухе или в вакууме при $\sim 550°$. Измерения произведены в интервале 180—550°; σ в этом интервале возрастает от $\sim 10^{-8}$ до $\sim 10^{-4}$ $ом^{-1}/см^{-1}$. Значения σ хорошо описываются ф-лой $\sigma = \sigma_0 \exp(-U/kT)$. Кривая $\ln \sigma = f(1/T)$ состоит из трех прямолинейных участков с изломами при 315—330° и $\sim 500°$. Величина U для низкотемпературного ($< 315°$) участка (примесная проводимость) равна 0,65—0,8, U для среднего участка равна 0,94 и 1,1 эв для образцов, спрессованных соответственно под малым и большим давлением; этот участок приписан собственной проводимости. Для высокотемпературного участка ($> 500°$) $U \approx 5$ эв. Авторы считают такое высокое значение маловероятным и объясняют быстрый рост σ при т-ре $> 500°$ образованием добавочных электронов проводимости в результате обмена электронов между металлич. ионами различной валентности при т-рах, близких к т-ре превращения δ- в γ-Na_2WO_4. Повышение давления затрудняет этот процесс и иногда ликвидирует излом при $\sim 500°$. Удаление O_2 в вакууме облегчает его, так как стехиометрич. избыток WO_3 переходит в WO_2. Ч. М.

6244. Фотоэлектрические свойства сернистого кадмия. Кирьяшкина З. И., Носова В. А., Остробородова В. В., Уч. зап. Саратовск ун-та, 1954, **36**, 35—40

С целью выяснения пригодности порошкообразно

го CdS для изготовления фотосопротивлений исследована зависимость темнового тока $J_т$ и фототока $J_ф$ от напряжения U, освещенности и т-ры для пластинок спрессованного порошкообразного CdS при освещении белым светом. $J_т$ линейно возрастает с U вплоть до 11 *в*, наклон прямой $J_ф = f(U)$ увеличивается, начиная с 3—4 *в*. $J_ф$ линейно возрастает с освещенностью, начиная с 200 *лк*. Темновая проводимость растет с повышением т-ры от 0 до 200°, фотопроводимость (при освещенностях 40—1850 *лк*) уменьшается при нагревании от 0 до 100—120° и далее возрастает с ростом т-ры до 200°. Ч. М.

6245. **Микроструктура фотопроводящих слоев в сернистом свинце. Фельтыновский А., Глясс И., Пивковский Т., Торунь А.,** Бюл. Польск. АН, Отд. III, 1954, 2, № 8, 395—397

Произведено электронномикроскопич. и электронографич. исследование тонких фотопроводящих слоев PbS, полученных по методу Пивковского (РЖХим, 1955, 39606). Напыленный на стекло слой PbS отделялся при помощи тонкой (~ 100 А) формварной пленки. На электронных микрофотографиях (12 000 х) имеются плотные непрозрачные участки и участки, покрытые группами продолговатых кристаллов шириной 250—1000 А и длиной 900—3000 А. Плотность покрытия поверхности падает от центра к краям пленки. Приведена таблица диаметров d, интенсивностей и индексов (h, k, l) дифракционных колец и величин $A = d/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Для некоторых колец A сильно отклоняется от среднего значения. Кроме того, наблюдается большое число колец со слабой интенсивностью, не относящихся к PbS. Ч. М.

6246. **Способы изготовления полупроводников типа A^{IV} и $A^{III}B^{V}$. Шмироус** (Způsoby přípravy polovodičů typu A^{IV} a A^{III} B^{V}. Smirous Karel), Československ. časop. fys., 1955, 5, № 1, 86—95 (чеш.)

Обзор способов приготовления и очистки кристаллизационными методами различных полупроводниковых материалов и промежуточных продуктов для их получения: Si, Ge, Sn, Al, Ga, In, P, As, Sb, фосфидов, арсенидов, антимонидов. Библ. 45 назв. В. С.

6247. **Диэлектрические потери в кристаллах. Хавен** (Diëlectrische verliezen van kristallen. Haven Y.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 2, 15—20 (голл.)

Обзор влияния собственных и примесных дефектов решетки NaCl на диэлектрические потери. Библ. 7 назв. А. Х.

6248. **Проблемы, связанные с исследованием диэлектрических свойств материи. Бётчер** (Actuele problemen in verband met het diëlectrische onderzoek van de materie. Böttcher C. J. F.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 2, 13—15 (голл.)

Вводный обзорный доклад на коллоквиуме по диэлектрикам, состоявшемся 22 сентября 1953 г. в Лейдене. Рассмотрены физ.-хим. проблемы, разрешение которых связано с исследованием диэлектрических свойств в-ва. А. Х.

6249. **Сверхпроводящие сплавы. Маттиас, Корензуит** (Superconducting alloys. Matthias B. T., Corenzwit E.), Phys. Rev., 1954, 94, № 4, 1069 (англ.)

В предыдущей работе (РЖХим, 1955, 12378) показано, что сплавы Mo (куб. объемноцентрированная решетка) с металлами VIII группы Rh, Pd, Ir, Pt (куб. гранецентрированная решетка) кристаллизуются в гексагональной решетке с плотной упаковкой. Авторы замечают, что компоненты этих сплавов расположены в периодической системе по разные стороны от группы сверхпроводящих металлов Tc, Ru, Re, Os, также обладающих гексагональными плотноупакованными решетками. Предполагается, что в силу такого своеобразного усреднения указанные сплавы также должны быть сверхпроводящими. При проверке этого предположения обнаружено, что сплав Mo — Rh с 50 ат.% Mo является сверхпроводником ниже крит. т-ры $T_{кр} = 1{,}75°$K, а сплав Mo_3Ir — ниже $T_{кр} = 8{,}8°$K. Сверхпроводимость найдена и у сплавов Mo — Ru: у сплава с 50 ат.% Mo $T_к = 10{,}6°$ K. Близость крит. т-р, с одной стороны, и средних чисел валентных электронов на атом, с другой, в сплавах Mo — Ru (50 ат.% Mo), Mo_3Ir и в чистом Tc подтверждают высказанное одним из авторов (реф. 6250) предположение о решающем влиянии среднего числа валентных электронов, приходящегося на атом, на крит. т-ру сверхпроводника. Ш. К.

6250. **Критические температуры сверхпроводников. Маттиас** (Transition temperatures of superconductors. Matthias B. T.), Phys. Rev., 1953, 92, № 4, 874—876 (англ.)

Цель работы — найти зависимость крит. т-ры $T_{кр}$ сверхпроводников от их молярного объема. Обнаружено, что при добавлении Rh к сверхпроводящему $CoSi_2$, наряду с первоначальным (при малых конц-иях Rh) уменьшением молярного объема и последующим его увеличением (при больших конц-иях), $T_{кр}$ сначала уменьшается до т-ры меньшей 1° K, а затем значительно увеличивается. Удалось увеличить $T_{кр}$ соединения NbN до 17,8° K путем растворения в нем NbC, вызывающего расширение кристаллич. решетки NbN Сравнение известных $T_{кр}$ ряда металлов, принадлежащих к одной группе периодич. системы элементов (Zr и Hf, Nb и Ta), показывает, что $T_{кр}$ приблизительно пропорциональна тринадцатой степени постоянной решетки. Суммируя различные данные, автор делает вывод, что $T_{кр}$ различных металлов и соединений пропорциональна молярному объему в степени от 4 до 10. Ш. К.

6251. **Сверхпроводящие соединения. Маттиас, Корензуит, Миллер** (Superconducting compounds. Matthias B. T., Corenzwit E., Miller C. E.), Phys. Rev., 1954, 93, № 6, 1415 (англ.)

Исследовано наличие сверхпроводимости (СП) у ряда соединений. Цель работы — подтверждение предположения (реф. 6250) о том, что СП зависит от числа валентных электронов на атом и что крит. т-ра ($T_{кр}$) растет с увеличением объема кристаллич. ячейки. Результаты измерений: 1. Фосфиды. Mo_3P ниже $T_{кр} = 7°$ K и Rh_5P_4 ниже $T_{кр} = 1{,}22°$ K обладают СП. У MoP и Rh_2P СП не обнаружена вплоть до 1,03° K. Соединения со структурой NiAs. У NiAs, как известно, вплоть до 1,28° K и у PdAs до 1,02° K СП не обнаружена. Добавление к NiAs палладия, увеличивающего объем ячейки кристаллич. решетки, способствует СП. Выше 1,06° K СП обнаружена у сплавов от $(Ni_{0,75}Pd_{0,25})As$ до $(Ni_{0,12}Pd_{0,83})As$. 3. Сплавы с Rh. Сверхпроводящими являются соединение Rh_9S_8 ($T_{кр} = 5{,}8°$ K), а также сплавы Rh — Se с составом в пределах от 2Rh : 3,2Se до 2Rh : 5Se. С увеличением содержания селена $T_{кр}$ сначала растет, начиная от 1° K, а затем уменьшается. Наибольшего значения (6° K) она достигает у сплава 2Rh : 3,5Se. Качественно это объясняется тем, что при добавлении Se увеличивается число валентных электронов на атом, но уменьшается объем элементарной ячейки, увеличение же конц-ии Rh вызывает противоположный эффект. В системе Rh — Te СП имеет место в узком интервале конц-ий Te. Наибольшая $T_{кр}$ (1,51° K) у сплава 2Rh : 4Te. У Rh_2Se_3 выше 1,04° K СП не обнаружена. Ш. К.

6252. Эмпирическая зависимость между явлением сверхпроводимости и числом валентных электронов на атом. Маттиас (Empirical relation between superconductivity and the number of valence electrons per atom. Matthias B. T.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 1, 74—76 (англ.)

На основании сравнения крит. т-р $T_{кр}$ ряда сверхпроводящих металлов и твердых р-ров сделан вывод, что наилучшие условия для сверхпроводимости имеются в том случае, когда среднее число валентных электронов на атом $\bar{n}$ равно 5 или 7. Вывод подтверждается результатами следующих опытов. 1. Исследована зависимость $T_{кр}$ р-ра Rh в Zr от состава. Максимум $T_{кр}$ имеет место при $\bar{n} \simeq 5$. 2. Получено несколько сверхпроводящих соединений Nb и Mo с другими металлами. Наибольшие $T_{кр}$ обнаружены при $\bar{n}_1 \approx 5$ и $\bar{n}_2 \approx 7$, а при $\bar{n}_3 \approx 6$ $T_{кр}$ минимальна. 3. В системе Rh — Te наибольшая $T_{кр}$ (1,51° K) отмечена у $RhTe_2$, что соответствует $\bar{n} = 7$. Известно также (реф. 6251), что в системе Rh — Se наибольшая $T_{кр}$ наблюдается у $RhSe_{1,75}$ ($\bar{n} = 7{,}1$), а в ряду сверхпроводящих сплавов Mo и W с Os, Ir, Rh, Ru — у сплавов с $\bar{n} = 7$ (реф. 6249). Указанный вывод подтверждается также тем, что $T_{кр}$ металлов V (Nb, Ta) и VII (Tc, Re) групп периодич. системы заметно выше $T_{кр}$ металлов соседних групп. Ш. К.

6253. Влияние времени на гистерезисную петлю поликристаллического титаната бария. Мак-Куорри (Time effects in the hysteresis loop of polycrystalline barium titanate. McQuarrie Malcolm), J. Appl. Phys. (N. Y.), 1953, **24**, № 10, 1334—1335 (англ.)

При исследовании уменьшения емкостного сопротивления титаната бария во времени обнаружены изменения в гистерезисных петлях при поляризации с частотой 60 *гц*, подобные установленным при исследовании влияния электрич. напряжения на гистерезисные петли (Young D. R., J. Appl. Phys. (N. Y.), 1951, **22**, 523). Непосредственно после охлаждения от т-ры, большей т-ры Кюри, образец показывает нормальную петлю, тогда как образец, выдержанный после охлаждения в течение нескольких недель при комнатной т-ре, дает петлю, по форме напоминающую пропеллер. Этот эффект может быть частично обращен при наложении сильного переменного электрич. поля или при нагревании до т-ры ниже т-ры Кюри; нагревание выше этой т-ры приводит к нарушению первоначальной петли. Автор считает, что обнаруженный эффект обусловлен протекающим во времени установлением более устойчивой доменной конфигурации образца. А. Н.

6254. Свойства точечных контактов с кобальтитом. Лоу (Properties of point contacts on cobaltite. Low G. G. E.), Proc. Phys. Soc., 1954, **B67**, № 7, 589—590 (англ.)

Исследована вольтамперная характеристика точечного контакта W с монокристаллами естественного полупроводникового кобальтита (CoAsS). Статич. характеристика симметрична и имеет пики напряжения между 5—15 *в*, что указывает на отсутствие запорного слоя. В режиме коротких импульсов (1 *мксек*) характеристика линейна и наклон ее соответствует уд. сопротивлению исходного материала ($\rho \sim 1$ *ом см*). Наличие пиков напряжения и участков отрицательного сопротивления при больших токах объясняется разогревом точечного контакта, исходя из предположения, что в интервале 20—100° ρ изменяется с т-рой, как $\rho = C(T' - T)$. Форма теоретич. характеристики согласуется с опытом. К. Г.

6255. О влиянии влажности на структуру и проводимость угольных слоев технических сопротивлений. Бехерер (Über den Feuchtigkeitseinfluß auf die Struktur und Leitfähigkeit der Kohleschichten technischer Widerstände. Becherer G.), Dtsch. Elektrotechnik, 1953, **7**, № 8, 381—383 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование обточенных слоев и шлифовальной пыли угольных сопротивлений, измельченного графита, торговых активированных углей и углей для дуговых ламп (всего ~20 препаратов), с целью выяснения влияния влаги на структуру их первичных частиц. Сравнены рентгенограммы одних и тех же образцов, выдержанных вначале 2 месяца над $CaCl_2$ для удаления влаги (*1*), а затем выдержанных 2 месяца в атмосфере с 100% влажности (*2*). Из полного совпадения рентгенограмм опытов *1* и *2* сделан вывод о независимости первичной структуры от влажности. Параметры первичной структуры не зависят также от толщины угольных слоев, а зависят от т-ры обработки. Для изученных образцов $L_a \approx 30$ А, $L_c \approx 20$ А. Отклонения кристаллитов от параллельного расположения в слое — порядка 30° и более. На основании собственных рентгенографич. данных проведен анализ данных Шульце и Бендера (Schulze A., Bender O., Elektrotechnik, 1947, **1**, 97) о зависимости электропроводности угольных сопротивлений от влажности. На основании анизотропии проводимости угольных слоев сделан вывод, что электрич. ток проводят углеродные сетки. Уменьшение проводимости слоев с увеличением их влажности связано с межкристаллитным внедрением воды. Л. Р.

6256. Температурная зависимость магнитной восприимчивости некоторых образцов сажи. Маршан (Variation thermique de la susceptibilité magnétique de quelques noirs de carbone. Marchand André), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 16, 1645—1647 (франц.)

На четырех образцах сажи с возрастающим диаметром кристаллитов (ДК) измерялась температурная зависимость $\bar{\chi}_g$ в интервале т-р от —200 до 18°. Полученные результаты в виде кривых на графике, где для сравнения приведена кривая температурной зависимости $\bar{\chi}_g$ для графита (Ganguli, Krishnan, Proc. Roy. Soc. London, 1941, **177**, 168). Быстрое возрастание $\bar{\chi}_g$ с ростом ДК (при ДК > 40 А) и, особенно, температурная зависимость диамагнитной анизотропии, наблюдаемая при этих условиях, подтверждают, по мнению автора, предположение о том, что наблюдаемая зависящая от т-ры диамагнитная анизотропия обусловлена диамагнетизмом Ландау. Л. С.

6257. Магнитная восприимчивость некоторых образцов сажи. Маршан (Sur la susceptibilité magnétique de quelques noirs de carbone. Marchand André), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 4, 460—462 (франц.)

На различных образцах сажи исследовалась зависимость средней диамагнитной восприимчивости от диаметра кристаллитов (ДК) графита, имеющих форму круглых цилиндров и являющихся элементарными составляющими структуры сажи. ДК определялся рентгенографически, а диамагнитная восприимчивость $\bar{\chi}_g$ — методом Гуи. В интервалах значений ДК 40—200 А $\bar{\chi}_g$ возрастает от значения $-0{,}9 \cdot 10^{-6}$ до $-6{,}5 \cdot 10^{-6}$. Вне этого интервала $\bar{\chi}_g$ мало изменяется с изменением ДК. Величина $\bar{\chi}_g$ лежит в пределах значений ее для бензола ($-0{,}7 \cdot 10^{-6}$) и графита ($-7{,}7 \cdot 10^{-6}$). Л. С.

6258. Антиферромагнетизм. Пратт (Antiferromagnetism. Pratt George W., Jr), Phys. Rev., 1955, **97**, № 4, 926—932 (англ.)

Теоретически исследуется природа антиферромагнетизма MnO. В качестве упрощенной модели кристал-

ла MnO рассмотрена линейная трехатомная цепочка (ТЦ), состоящая из двух ионов Mn^{2+}, расположенного между ними атома кислорода O и четырех электронов (ТЦ нейтральна). В основном состоянии два электрона локализованы у атома O и по одному — у ионов Mn^{2+}. Основное состояние ТЦ соответствует такому состоянию кристалла MnO, при котором все ионы последнего несут двойной, соответственно, положительный или отрицательный заряд (Mn^{2+} и O^{2-}). Косвенное обменное взаимодействие между ионами Mn^{2+} с участием атома O рассматривается, согласно Андерсону (Anderson P. W., Phys. Rev., 1950, **79**, 350), как следствие наличия в ТЦ «примеси» возбужденных состояний, в которых один или оба электрона O^{2-} переходят на Mn^{2+}. Тремя приближенными способами вычислены энергия синглетного ($E_{s=0}$) и триплетного ($E_{s=1}$) состояний ТЦ. Для численной оценки в качестве волновых функций Mn^{+} взяты функции He^{+}-подобных ионов, а в качестве волновой функции O — волновая функция He-подобного атома. Найдено: $E_{s=0} - E_{s=1} = -0{,}14$ ат.ед., откуда следует, что в MnO выгодно антиферромагнитное расположение спинов. Выясняется важность учета сильно возбужденных состояний, в которых оба электрона O^{2-} переходят на ионы Mn^{+}, приводя к нейтральности всех атомов ТЦ. Ш. К.

6259. Циклотронный и спиновый резонанс в антимониде индия. Дрессельхаус, Кип, Киттел, Уагонер (Cyclotron and spin resonance in indium antimonide. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C., Wagoner G.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 556—557 (англ.)

Исследован циклотронный резонанс в монокристаллах InSb на частоте ~24 000 *Мгц*. Одна из наблюденных резонансных линий изотропна и соответствует эффективной массе $m^* = (0{,}013 \pm 0{,}001)\,m$. Эта линия, видимо, связана с электронами проводимости. Произведена оценка времен релаксации для полупроводников *p*- и *n*-типа. Наблюдены также резонансные линии, которые по предварительным данным соответствуют массам $m^* \sim 0{,}18\,m$ и $m^* > 1{,}2\,m$; эти линии, видимо, связаны с дырками. В двух изученных кристаллах наблюден электронный спиновый резонанс с *g*-фактором, равным $2{,}11 \pm 0{,}03$. С. А.

6260. Магнитная структура арсенида марганца. Бейкон, Стрит (Magnetic structure of manganese arsenide. Bacon G. E., Street R.), Nature, 1955, **175**, № 4455, 518 (англ.)

Проведено нейтронографич. исследование поликристаллич. MnAs с целью обнаружения в нем антиферромагнетизма, предсказанного ранее (Guillaud C., J. Phys., 1951, **12**, 223). Между двумя т-рами перехода, 40 и 130°, не обнаружено новых отражений, а также изменения интенсивности прежних отражений. В ферромагнитной области (ниже комнатной т-ры) результаты исследования указывают на то, что магнитные моменты атомов Mn направлены перпендикулярно оси *c*, а не параллельно ей, как это предполагалось ранее. Е. М.

6261. Магнитные свойства двойных ферритов (1). Симоидзака (スピネル型 2 元系亞鉄酸塩の磁氣的性質. 第1報. 下飯坂潤三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 2, 158—161 (япон.)

6262. Оптическое изучение монокристаллов $PbZrO_3$ и $NaNbO_3$. Джона, Сиране, Пепинский (Optical study of $PbZrO_3$ and $NaNbO_3$ single crystals. Jona F., Shirane G., Pepinsky R.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1584—1590 (англ.)

В некоторых куб. кристаллах типа перовскита при изменении т-ры имеют место полиморфные переходы, сопровождающиеся диэлектрич. аномалиями. Ниже точек перехода кристаллы могут быть ферроэлектриками или антиферроэлектриками. Авторы исследуют механизм переходов в кристаллах последнего типа. Описана также методика кристаллизации этих в-в. Поскольку при нагревании $PbZrO_3$ выше 1000° наблюдается улетучивание окиси Pb (до 53,7% при 1300°), авторам не удалось получить монокристаллы из чистого расплава. Небольшие кристаллы (0,3 *мм*) $PbZrO_3$ были получены из солевых расплавов при использовании в качестве флюса PbF_2, а также $PbCl_2$. Оптимальное соотношение 2,4 *г* PbF_2 : 6,9 *г* $PbZrO_3$. Смесь нагревается в течение 1 часа при 1250° и затем охлаждается со скоростью 50° в 1 час. Кристаллы $NaNbO_3$ были выращены при использовании в качестве флюса NaF_2. Пользуясь кварцевым клином и изучая углы погасания, авторы пришли к выводу, что оба в-ва оптически отрицательны. Показатели преломления светотых волн, колеблющихся по кристаллографич. направлениям (*a*, *b*, *c*), располагаются по своей относительной величине следующим образом ($\alpha < \beta < \gamma$): $PbZrO_3$ $n_a = \alpha$, $n_b = \gamma$, $n_c = \beta$ $NaNO_3$ α, β, γ; $BaTiO_3$ α, β, γ. Абсолютное значение показателя преломления $PbZrO_3$ оценено в $\gamma \approx 2{,}2$. С. Б.

6263. К процессу роста кристаллов. Коссель, Вальц (Zum Ablauf des Kristallwachstums. Kossel W., Walz K.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 10, 296 (нем.)

Предварительное сообщение об опытах, доказывающих прерывистое наслоение в-ва при росте кристаллов. На серебряных нитях диаметром в несколько микрон, наращиваемых на катоде, наблюдается изменение тока (по достижении величины $\sim 10^{-9}$ *а*) во времени, выражающееся в появлении пульсации. Отсюда авторы заключают, что действительный обмен между фазами происходит скачкообразно путем наслоения порциями, большими чем молекулярные кол-ва. При выращивании нитей с изломами и изгибами сохраняется неизменная кристаллографич. ориентировка. Авторы дают объяснение этим наблюдениям на основе молекулярной теории роста кристаллов. Л. Ш.

6264. Морфологическая теория кристаллов, принадлежащих к мериэдрии без центра симметрии. Моньe, Кери (Théorie morphologique des cristaux appartenant aux mériédries non centrées. Monier Jean-Claude, Kern Raymond), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 24, 2338—2340 (франц.)

Кратко изложены причины, по которым поляризация частиц на поверхности кристалла не влияет на морфологию кристаллов с центром симметрии, и указано, чем обусловлено ее влияние на формы мериэдрии без центра симметрии. Выводится выражение вероятности *p* роста грани реального кристалла в предположении, что поляризация P_f частиц на поверхности и поляризация P_i частиц внутри кристалла не равны: $p = [1 - \exp(-W/kT)] \exp(-\alpha\,[\mathrm{grad}\,(W)]^2/2kT)$, где W — энергия седиментации частиц на грани идеального кристалла (может быть приравнена потенциалу грани), $^1/_2\,\alpha\,[\mathrm{grad}\,(W)]^2 = D$ — энергия активации, необходимая для деполяризации $P_f \to P_i$ при фиксации частиц на грани, α — поляризуемость частиц грани. Выражение анализируется для случая кристаллов с центром симметрии (грани A и $\overline{A}$ имеют $\alpha_A = \alpha_{\overline{A}}$, $W_A = W_{\overline{A}}$, $D_A = D_{\overline{A}}$, $p_A / p_{\overline{A}} = 1$) и без центра симметрии ($\alpha_A \neq \alpha_{\overline{A}}$, $W_A = W_{\overline{A}}$, $D_A \neq D_{\overline{A}}$, так что $p_A \neq p_{\overline{A}}$ и $pA/p\overline{A} = \exp[-(\alpha_A - \alpha_{\overline{A}}) \times [\mathrm{grad}\,(W)]^2/2kT]$). Н. Г.

6265. Метод выращивания монокристаллов титаната бария. Ремейка (A method for growing barium titanate single crystals. Remeika J. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 940—941 (англ.)

Предложен новый метод, позволяющий получать большие прозрачные монокристаллы $BaTiO_3$, имеющие петли гистерезиса прямоугольной формы, что является необходимым условием для их использования в счетных устройствах и телефонных коммутаторах. Кристаллы вырастают в виде тонких пластинок, что удобно при их использовании в качестве накапливающих элементов. Однако автор указывает, что описываемый ниже метод позволяет получать монокристаллы, годные только для эксперим. целей. Исходная шихта составляется из 30% х. ч. $BaTiO_3$, 0,2% Fe_2O_3 и KF (х. ч. безводн.). Смесь $BaTiO_3$ и Fe_2O_3 помещается в низкий платиновый тигель и покрывается сверху слоем KF. Тигель накрывается платиновой крышкой и выдерживается в нагретой печи (т-ра 1150—1200°) 8 час. Затем печь медленно и равномерно охлаждается до 850—900°. При этой т-ре жидкий флюс сливается, а кристаллы отжигаются путем дальнейшего медленного охлаждения до комнатной т-ры. Существенно при этом следующее: 1. Наличие значительного кол-ва $BaTiO_3$ в р-ре. 2. Ведение кристаллизации достаточно медленно для обеспечения малого числа центров кристаллизации, но и настолько быстро, чтобы монокристаллы сохраняли форму пластинок. 3. Отжиг кристаллов медленным охлаждением. Кристаллы выделяются из избытка флюса путем промывки горячей водой, растворяющей KF. У полученных автором кристаллов ось *c* перпендикулярна поверхности пластинок. Некоторая примесь Fe_2O_3 (различная, в зависимости от условий кристаллизации) необходима для получения кристаллов с низкими диэлектрич. потерями. Эта примесь заметно понижает точку Кюри монокристаллов титаната бария. Выбор KF в качестве р-рителя является хорошим с точки зрения растворимости в нем $BaTiO_3$, однако KF легко реагирует с огнеупором печи. Р. О.

6266. Искусственные драгоценные кристаллы. Бутузов В. П., Природа, 1955, № 7, 86—89
Популярная статья. Л. Ш.

6267. Получение больших искусственных кристаллов кварца. Франке (Production de grands cristaux artificiels de quartz. Franke I.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1954, **77**, № 4—6, 1102—1115 (франц.)

Описан метод для выращивания крупных монокристаллов кварца методом медленного охлаждения р-ра. Применялся автоклав оригинальной конструкции из нержавеющей стали объемом 8 *л* (внутренний диам. 125 *мм*, внутренняя высота 668 *мм*). Автоклав помещался в печь, т-ра которой поддерживалась с точностью $\pm 0{,}5°$. Шихта весом 300 *г* погружалась на 3—4 дня в интенсивно перемешиваемый водн. 0,6 н. р-р Na_2CO_3 при $345 \pm 0{,}5°$. Степень заполнения автоклава бралась 45%. В это время зародыш предохранялся защитным колпачком. По достижении равновесия шихта при помощи мешалки извлекалась из р-ра, и одновременно зародыш приводился в соприкосновение с последним. В то же мгновение с помощью автоматики начинали охлаждать автоклав с 345 до 330° с заданной скоростью. Изучались зависимости скорости роста от скоростей охлаждения 1, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ и $^1/_{16}$ в 1 час. В данных условиях наибольшая скорость роста ($\sim$0,2 *мм* в день для грани *z*, параллельно которой вырезались затравки) соответствует охлаждению со скоростями от 1 до 7° в 1 час. При т-рах ниже 330° отложение материала на зародыше прекращалось и наблюдался лишь «снегопад». При скорости охлаждения 0,8° в 1 час удавалось наращивать на зародыше по 15 *г* кварца. Установив температурный цикл и погружая в р-р попеременно зародыши и шихту, авторы получали кристаллы весом 40—50 *г* в форме пластинок параллельных оси z_1, не сдвойникованные. Упоминается, что слегка изменяя условия т-ры и давления и пользуясь р-рами несколько измененного состава, можно значительно повысить темп роста и получать в тех же 8-литровых автоклавах значительное кол-во кварца в день. В этих же опытах было изучено равновесие SiO_2 — 0,6 н. Na_2CO_3 при степени заполнения 45% и при различных т-рах (приводится график). Л. Ц.

6268. К вопросу о закономерном срастании турмалина с мусковитом. Дмитриев С. Д., Кристаллография, 1955, № 4, 110—115

Природные образцы срастания турмалина (Т) с мусковитом (М) были подвергнуты кристаллооптич. и гониометрич. анализу. Установлено, что в ряде образцов монокристаллический М прорастает в плоскости спайности (ПС) (001) кристаллами Т. Толщина кристаллов Т меняется от 1 до 8 *см*. Многие кристаллы имеют уплощенную форму, причем уплощение происходит по граням призмы, параллельным ПС (001) М. В 10 изученных образцах кристаллы Т протыкают М так, что тройная поворотная ось симметрии (g_3) Т либо перпендикулярна ПС (001) М, либо совпадает с направлением луча фигуры удара, либо имеет случайное направление. Путем гониометрич. измерений 4 кристаллов Т, извлеченных из образцов, были установлены грани призмы: тригональная $\{10\bar{1}0\}$, гексагональная $\{11\bar{2}0\}$ и дитригональная $\{12\bar{3}0\}$. Во всех 4 случаях грань $\{10\bar{1}0\}$ параллельна ПС (001) М. Обсуждая вопрос об относительном времени образования Т и М, авторы пришли к выводу, что Т образовался позже М метасоматич. путем. Только этим можно объяснить уплощение кристаллов Т параллельно ПС (001) М, приуроченность Т к определенным кристаллографич. направлениям М, расщепление концов кристаллов Т с зажатыми полосками М и наличие реликтов М внутри ряда крупных кристаллов Т. М. К.

6269. Слой роста на кристаллах меди. Граф, Хелль (Wachstumslamellen auf Kupferkristallen. Graf L., Hell L. R.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 4, 346 (нем.)

Исследуется образование слоистых структур на кристаллографич. плоскостях, находившихся в равных условиях образования. Расплав Cu застывал в слегка наклоненном по отношению к горизонтали графитовом желобе. На конце желоба образовывались сфероидальные монокристаллы с блестящей поверхностью и цветными опалесцирующими областями, имеющими симметрию соответствующего полюса грани. Центрами систем слоев, являющихся структурами роста, оказались полюса ⟨111⟩ ⟨110⟩ ⟨241⟩ ⟨8,16, 1⟩; около полюса ⟨100⟩ система слоев отсутствует, хотя грани {100} реальны и по величине обычно равны {111}. Подобные же слоистые структуры встречаются и при растворении кристаллов Cu, Ag и Pt; при этом на Cu образуются слои и около полюса ⟨100⟩. Причина различного поведения определенных плоскостей в отношении создания слоевых террас не выяснена. Н. Г.

6270. Конусовидные поверхности на берилле. Шафрановский И. И., Кристаллография, 1955, 4, 69—74

Описаны хорошо выраженные конусовидные поверхности, обнаруженные с помощью световых сигналов гониометра на кристаллах берилла, носящих на себе следы частичного растворения. Развитие конусов происходит главным образом вокруг двойных осей симметрии, а также шестерной оси. Приводятся результаты гониометрич. измерений, обнаруженные формы более или менее точно совпадают с малым кругом, описанным вокруг полюса $(11\bar{2}0)$ радиусом, равным $45° \pm 2°$, а также 33°—34°; предполагается, что угол наклона конусовидных поверхностей относительно осей $[11\bar{2}0]$ и [0001] различен на разных стадиях процесса раство-

рения. Отмечается, что конусовидные образования на берилле являются дополнительной иллюстрацией в пользу положения, согласно которому развитие граней растворения на кристаллах происходит не только по кристаллографич. зонам, но и по малым кругам. Н. Г.

6271. Особенности процессов формирования минералов при метасоматических явлениях. Никитин В. Д., Кристаллография, 1955, **4**, 47—68

Рассмотрены особенности процессов роста и специфичность создающихся внешних форм минералов, возникающих при метасоматич. явлениях. Уточнены термины: метасоматич. образование минералов, метакристалл. рост минералов при перекристаллизации, бластокристалл. Описаны формы роста метакристаллов: обычные, скелетные, футлярообразные, ксеноморфные, агрегатные (цепочковидные, зернистые, друзы замещения, концентрич. радиальнолучистые, дендритовидные и др.). Разбираются две стороны метасоматич. роста минералов: а) последовательное отложение в-ва на поверхности растущего кристалла, б) последовательное поступление в-ва к поверхности растущего кристалла из окружающей среды минералообразования. Н. Г.

6272. Влияние внешних условий на форму роста кристаллов. Мокиевский В. А., Кристаллография, 1955, **4**, 3—46

Изложены результаты эксперим. исследования влияния внешних условий на форму роста кристаллов, главным образом семиводного сульфата магния (эпсомита, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Изучались следующие факторы, влияющие на форму кристаллов: концентрационные токи и движение всей массы р-ра, степень пересыщения р-ра, т-ра кристаллизации и добавки примесей к р-ру. Для получения точных эксперим. колич. данных использован метод динамич. выращивания кристаллов (Аншелес О. М. и др., Скоростные методы выращивания кристаллов. Л., 1945). Влияние концентрационных потоков на кристаллах проявляется в том, что грани, обращенные при росте вниз, нарастают значительно быстрее граней, обращенных вверх. Аналогичную картину может дать искажение облика кристаллов, вызываемое движением всей массы р-ра. Опыты по кристаллизации с различными пересыщениями показали, что в статич. условиях пересыщение изменяет облик кристаллов эпсомита, в динамических не изменяет его, Т-ра кристаллизации не влияет на скорость нарастания кристаллов эпсомита вдоль оси [001] и заметно увеличивает ее вдоль [110], что ведет к изменению облика растущего кристалла. В результате изучения влияния органич. добавок на кристаллизацию галогенидов щел. металлов (Мокиевский В. А., Кошурников Г. С., Ж. общ. химии, 1948, № 4) и влияния примеси буры, анилина, метиленового голубого на кристаллизацию и форму кристаллов семиводного сульфата магния (Мокиевский В. А., Мокиевская И. А., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1950, № 1) автор пришел к выводу об адсорбционной природе наблюдающегося изменения формы кристаллов эпсомита. В. Ф.-К.

6273. Ступенчатое растворение грани (001) природного и искусственного кристаллов хлористого натрия. Электронномикроскопические наблюдения. Окар, Ру, Оберлен [Décroissements par strates d'une face (001) de chlorure de sodium naturel et artificiel. Observations au microscope électronique. Hocart Raymond, Roult Georges, Oberlin Agnès], C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 23, 2245—2246 (франц.)

Изучалось растворение свежесколотой грани NaCl под действием дистилл. воды в течение от 0,1 до 4 сек. С поверхности снималась формваровая реплика, которая подтенялась Cr либо U_3O_8. Найдено, что при растворении на поверхности скола образуются островки, грани большинства которых в плоскости (001) параллельны направлениям [100] и [010]. Ширина островков уменьшается линейно со временем воздействия р-рителя, пока это время менее 1 сек. Затем эта зависимость ослабляется. Высота островков при ширине их 4 μ составляет 100±20 А, при ширине свыше 8μ ~200 А. Найдена также статистически преобладающая ширина для последовательных ступенек [100] и [010]. Эта ширина равна 0,2μ для ступенек высотой 100 А и 0,4 μ для ступенек 400 А. В некоторых случаях обнаружены ступенчатые пирамиды с шириной ступенек 0,2; 0,4; 0,7 и 1μ. С. Я.

6274. О нарушениях в кристаллах исландского шпата. Скропышев А. В., Мокиевский В. А., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1955, **84**, № 2, 182—190

Исследуются характер нарушений кристаллов исландского шпата и причины, их вызывающие. Экспериментально изучаются обнаруживаемые в кристаллах исландского шпата следы нарушений: 1) частичное растворение, 2) механич. двойники, 3) трещины по плоскостям скольжения, 4) трещины по спайности, 5) раковистые трещины и 6) ризирующие трещины. Л. Ш.

6275. Кристаллизация алюмо-калиевых квасцов из раствора с сафранином. Алексеева Н. П., Кристаллография, 1955, № 4, 92—98

Автор установил, что при кристаллизации алюмокалиевых квасцов из р-ра с примесями сафранина различной конц-ии, на кристаллах развиваются только грани куба, которые вытесняют грани ромбододекаэдра и октаэдра. Нарастание граней происходит слоями, которые возникают в виде выступов у ребра и затем покрывают всю грань (по аналогии с наблюдениями Аншелеса при кристаллизации гипосульфита. Уч. зап. ЛГУ, сер. естеств. наук, 1943, № 88). Ступенчатый рост на кристаллах, полученных из концентрированных р-ров, выражен более резко. Автор произвел гониометрич. изучение кристаллов, полученных (преимущественно) при быстрой кристаллизации. Л. Ш.

6276. Об упругом двойниковании металлов. Старцев В. И., Косевич В. М., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 5, 861—864

Изучено двойникование Bi, Zn и Sb путем наблюдения за плоскостью спайности кристалла, в которой двойники видны без протравливания. Деформирование производилось при комнатной т-ре как приложением сосредоточенной нагрузки, так и изгибом. Установлено, что в Bi и Zn упругое двойникование отсутствует; устойчивые двойниковые прослойки возникают скачкообразно. Обнаружена не наблюдавшаяся до сих пор стадия «упругого раздвойниковывания» — упругого изменения размеров устойчивой двойниковой прослойки при увеличении и снятии нагрузки; упругое изменение ширины составляет 0,1 от полного изменения ее. Установлено, что в Sb, имеющей значительно более высокую т-ру плавления и обладающей меньшей пластичностью, процесс двойникования начинается с возникновения упругого двойника, но отличается от процесса двойникования в ионных кристаллах. Процесс превращения упругого двойника в остаточный в Sb является непрерывным и постепенным; упругая доля двойника не исчезает ни на какой стадии процесса. Отмечается зависимость характера процесса от т-ры. Предполагается, что в Bi и Sb либо отсутствует испорченная междвойниковая прослойка, либо она имеет крайне малую толщину, так как наблюдается прохождение одного двойника через другой. Н. Г.

6277 К. Органическая кристаллохимия. Китайгородский А. И. М., Изд-во АН СССР, 1955, 559 стр. с илл., 29 р. 90 к.

6278 Д. **Образование зародышей кристаллов малорастворимых солей. Браун** (Nucleation of crystals of sparingly soluble salts. Brown Louis Milton [Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953, 1954]), Iowa State Coll.] J. Sci., 1955, **29**, № 3, 386—387 (англ.)

См. также: Рентгеногр., электроногр., нейтроногр. исслед. 6540, 6595, 6612, 6980, 6983, 7218—7223, 7483. Термодинамика кристаллов 6347, 6356, 6357. Магнитные св-ва кристаллов 6166, 6607. Спектры и др оптич. св-ва кристаллов 6088, 6127, 6136, 6144. Рост кристаллов 6458, 7264, 7310. Др. вопр. 5977, 5979

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

6279. **Функции радиального распределения и уравнение состояния одноатомных жидкостей. Цванциг, Киквуд, Стрипп, Оппенгейм** (Radial distribution functions and the equation of state of monatomic fluids. Zwanzig Robert W., Kirkwood John G., Stripp Kenneth F., Oppenheim Irwin), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 7, 1268—1271; исправление опечаток, J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 9, 1625 (англ.)

Исследовалось влияние изменения потенциала парного взаимодействия Леннарда-Джонса (ЛД) на термодинамич. функции аргона. Найдена функция радиального распределения, соответствующая немодифицированному потенциалу ЛД. Полученное на основе этого потенциала ур-ние состояния сравнивается с ур-нием, полученным ранее (Kirkwood, Lewinson, Alder, J. Chem. Phys., 1952, **20**, 929) на основе потенциала ЛД, видоизмененного с учетом эксперим. данных. При т-рах больших и плотностях меньших критических ур-ние авторов лучше согласуется с эксперим. данными, чем ур-ние Кирквуда. В области жидкой фазы оно отличается от него незначительно. В частности, отношение крит. величин $p_{кр}v_{кр}/RT_{кр}$ находится почти в точном согласии с эксперим. значениями. Выражение для внутренней энергии и сжимаемости также согласуется с экспериментом. Для лучшего соответствия опыту предложено внести в радиальную функцию поправку эмпирич. путем. Б. Ш.

6280. **Об одном свойстве пуазейлевского течения. Зекель** (Über eine Eigenschaft der Poiseuilleschen Strömung. Sexl Theodor), Acta phys. austriaca, 1954, **9**, № 1, 75—76 (нем.)

Варьированием диссипативной функции потока доказана теорема: «Стационарное движение несжимаемой жидкости с трением в цилиндрич. трубе круглого сечения, происходящее под воздействием постоянной разности давлений на концах трубы (течение Пуазейля), обладает тем свойством, что диссипация его энергии меньше, чем какого-либо другого движения с той же величиной потока через трубу и теми же условиями прилипания жидкости к стенкам». А. А.

6281. **К квантовотеоретическому обоснованию классической физики. I. Динамика газов и жидкостей. Кюммель** (Zur quantentheoretischen Begründung der klassischen Physik. I. Dynamik der Gase und Flüssigkeiten. Kümmel H.), Nuovo cimento, 1955, **1**, № 6, 1057—1078 (нем.; резюме итал.)

Подчеркивается, что переход от квантовой теории к классич. путем $\hbar \to 0$ не всегда оправдан. Для осуществления такого перехода вводятся следующие предположения о свойствах макроскопич. систем: 1) каждая макроскопич. система содержит очень большое число частиц, 2) система представляет собой смесь, так что состояние каждой частицы системы известно не всегда полным образом в квантовотеоретич. смысле, 3) основную роль играют энергии, лежащие значительно выше обычно рассматриваемых в квантовой теории. Излагаются основные свойства макроскопич. наблюдаемых, удовлетворяющих условиям, формулированным Людвигом (РЖФиз., 1954, 6846; Die Grundlagen der Quantenmechanik, 1954, Кар. V. und Anhang IV), указывается, что только такие наблюдаемые могут считаться макроскопическими. Обсуждается их связь с микроскопич. наблюдаемыми, вводятся операции макроскопич. дифференцирования и интегрирования с ограничениями, налагаемыми на эти операции требованием макроскопичности. С целью применения теории к динамике газов и жидкостей по аналогии с квантовой теорией волновых полей определены динамич. макроскопич. операторы плотности частиц, плотности потока частиц и тензора напряжений. Сформулированы ур-ние непрерывности и ур-ние движения (основное ур-ние гидродинамики) в виде соотношений между введенными величинами, формально аналогичных классич. Проведено сравнение теории с классич. и с разложением по степеням $\hbar$. А. А.

6282. **Дислокационная модель жидкостей. Ротстейн** (Dislocation model of liquids. Rothstein Jerome), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 218—219 (англ.)

Предложена модель жидкости, объединяющая преимущества дырочной и кристаллич. теорий, а также кооперативной теории плавления. При нагревании кристаллов в них повышается равновесная конц-ия вакансий, которые в свою очередь конденсируются в дислокации, что энергетически выгодно. Процесс сопровождается увеличением свободного объема. Кооперативный эффект при ассоциации вакансий приводит к лавинообразному увеличению свободного объема; исчезает сопротивление сдвигу. Это эквивалентно распаду кристалла на кристаллиты с флюктуирующими границами. Мозаичная структура кристаллов объясняется тем, что при кристаллизации более вероятно выпадение целых кристаллитов, чем отдельных молекул. Обсуждается механизм плавления Ge. Д.Б.

6283. **Новое термическое уравнение состояния веществ для их газообразного и жидкого состояния. Химпан** (Eine neue thermische Zustandsgleichung der Stoffe für ihren Gas- und Flüssigkeitszustand. Himpan Joseph), Monatsh. Chem., 1954, 85, № 4, 936—948 (нем.)

В описанное ранее уравнение состояния (РЖХим, 1954, 35610) введена поправка, уточняющая зависимость «внутреннего давления» от т-ры. С помощью нового уравнения $[p + a/(T + T_{кр})(V - b)(V - c)](V - d) = RT$ рассчитаны изотермы для пропана, кривая Бойля для углекислоты, зависимость C_v для азота от давления до 6000 *атм* и кривая инверсии эффекта Джоуля — Томсона для азота, которые сравнительно мало отличаются от эксперим. данных, и выведены ф-лы для расчета энтропии, энтальпии, уд. теплоемкостей C_p и C_v, разности $C_p - C_v$ и коэфф. Джоуля — Томсона. Приведены крит. параметры для 90 в-в. А. Л.

6284. **Точный метод расчета сосуществующих плотностей из уравнений типа Ван-дер-Ваальса. Бенсон, Копленд** (Exact method for the calculation of coexistent densities from Van der Waals' type equations. Benson Sidney W., Copeland Charles S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 974—975 (англ.)

Ур-ния Ван-дер-Ваальса и Бертелло принадлежат к типу $\pi = 8\theta/(3\varphi - 1) - 3\theta^{-n}\varphi^{-2}$ (в первом случае $n = 0$, во втором $n = 1$). Условие равенства свободных энергий сосуществующих фаз дает $0 = \int_{\Delta_1}^{\Delta_2} d\pi/\Delta = 8\theta/(3 - \Delta_2) - 8\theta/(3 - \Delta_1) + (8\theta/3)\ln[\Delta_2(3 - \Delta_1)/\Delta_1 \times (3 - \Delta_2)] - 6(\Delta_2 - \Delta_1)/\theta^n$, где $\Delta = 1/\varphi$ — при-

веденная плотность. Если объединить это с исходным ур-нием состояния, то получится $x = (\ln Z - Z + 1)/(Z - 1 - Z \ln Z)$, где $Z = \Delta_2(3 - \Delta_1)/\Delta_1(3 - \Delta_2)$, $x = (3 - \Delta_2)/(3 - \Delta_1)$. Последнее приводит к линейной зависимости $\Delta_1 + \Delta_2$ от θ: имеет место ур-ние $\Delta_1 + \Delta_2 - 2 = k(1 - \theta)$, где $k = \text{const}$ различно для разных n. Это в первом приближении согласуется с опытными данными (особенно при $n = 1$), в то время как ур-ние $\varphi_1 + \varphi_2 - 2 = k'(1 - \theta)$ совсем не соблюдается. Критически рассматриваются также ур-ния типа $\Delta_2 - \Delta_1 = a(1 - \theta)^{\nu}$, где $\nu = 1/2$ или $1/3$ (Ландау и Лифшиц, Гуггенгейм, Фаулер). Указывается, что неассоциированные жидкости хорошо описываются ур-нием состояния с $n = 1/2$. В. У.

6285. **Обобщение теории Фейнмана уровней энергии жидкого гелия.** Матцуда (Generalization of Feynman's theory of energy levels of liquid helium. Matsuda Hirotsugu), Progr. Theoret. Phys., 1954, **12**, № 4, 537—544 (англ.)

Метод Фейнмана (R. P. Feynman. Lecture at the International Conferense on Theoretical Physics, Held in Sept., 1953, in Kyoto) для нахождения нижних уровней энергии жидкого гелия обобщен до включения энергетич. уровней, соответствующих множеству экситонов. Рассчитаны ожидаемые значения импульса для этих уровней. Обобщение является приемлемым, если кол-во экситонов мало в сравнении с числом атомов и при условии, что отсутствуют экситонные пары с одинаковыми по величине, но противоположными по знаку волновыми числами. При этих условиях экситоны подчиняются статистике Бозе (являются бозонами). Потенциал взаимодействия между гелием и стенками сосуда может рассматриваться как оператор порождения и аннигиляции экситонов. В этой связи обсуждается обычная гипотеза (РЖХим, 1955, 36813) о крит. скорости. С. Ф.

6286. **Давление пара и вязкость жидкостей.** Митра, Чакраварти (Vapor pressure and viscosity of liquids. Mitra Shashanka Shekhar, Chakravarty Dhirendra Nath), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 10, 1775—1776 (англ.)

Обсуждается приложимость к ассоциированным жидкостям ур-ния $\lg p + n \lg \eta = C$ (1), где p — давление пара, η — вязкость, n и C — константы. Ур-ние (1) преобразуется в ур-ние $n = (\lg p - \lg p_0)/(\lg \eta - \lg \eta_0)$ (2), где p_0 и η_0 относятся к некоторой т-ре T_0, а p и η — к T. Для жидкостей, подчиняющихся (1), n не должно зависеть от т-ры. На примерах воды и этилового спирта (I) показано, что для ассоциированных жидкостей $n = f(T)$. Эта зависимость может быть выражена ур-нием: $a \lg T - \lg n = K$ (3), где a и K — константы. Приведены значения n для воды между 273 и 373° К и для I между 273 и 343° К, а также значения a и K из (3) для тех же в-в. И. Р.

6287. **О бозе-конденсации в гелиевой пленке.** Цуцуки (薄ヘリウムのボーズ凝縮について.都筑卓司), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 80, 37—51 (япон.; резюме англ.)

На основе предложенной ранее теории (Husimi K., Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 1939, **21**, 759) рассмотрены особенности поведения гелиевой пленки, отличающие ее от сплошной массы жидкости. Вычислены энергия, энтропия и теплоемкость C_v как функции т-ры. Кривая для C_v хорошо согласуется с полученной другим методом кривой (РЖФиз., 1955, 6660); отличие от C_v сплошной жидкости невелико. Вычисленная т-ра перехода может быть, при известных поправках, согласована с экспериментальной. В. У.

6288. **Закономерности изменения вязкости при смешении жидкостей.** Здановский А. Б., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 2, 209—218

Из гидродинамич. представлений выведено ур-ние $\rho/\eta = \Sigma x_i \rho_i/\eta_i$, где ρ и η — плотность и вязкость смеси, x_i — объемная доля i-го компонента, ρ_i/η_i — кинематич. текучесть i-го компонента. На примерах двух органич. и трех водно-солевых систем без хим. взаимодействия показано достаточно хорошее согласие между эксперим. и вычисленными по новой ф-ле значениями вязкости смешанных р-ров. Хим. взаимодействие между компонентами достаточно отчетливо выявляется на диаграммах «кинематич. текучесть — состав», имеющих рациональные минимумы даже в системах, для которых отмечаются иррациональные максимумы на диаграммах «вязкость — состав». А. З.

6289. **Об изэнтропическом расширении насыщенной жидкости** (A note on the isentropic expansion of a saturated liquid. Gosney W. B.), Mod. Refrig., 1954, № 678, 323—324 (англ.)

При изэнтропическом расширении насыщ. жидкости высота поднятия H может быть рассчитана по ф-ле: $H = A[(i_1 - i'_2) - T_2(s_1 - s'_2)]$, где A — переводной коэфф., i_1 и s_1 — соответственно теплосодержание и энтропия в начальном состоянии, T_2 — конечная т-ра, i'_2 и s'_2 — теплосодержание и энтропия насыщ. жидкости при T_2. Члены в скобках близки друг к другу по величине, и при малых степенях расширения (напр., $T_1 - T_2 = 3°$) H нельзя надежно рассчитать по таблицам для i и s, т. к. в них s дается с значительно большей точностью, чем i, несмотря на одинаковое число значащих цифр. Автором предложен способ расчета, позволяющий обойти это затруднение. Считая теплоемкость насыщ. жидкости c постоянной и пренебрегая ее сжимаемостью, можно написать: $i_1 - i'_2 = c(T_1 - T_2)$, $s_1 - s'_2 = c \ln(T_1/T_2)$. Для малых $T_1 - T_2$ разложение в ряд дает ф-лу $H = Ac(T_1 - T_2)^2/2T_2$, из которой значения H определяются достаточно надежно. А. Л.

6290. **Процессы переноса в жидкостях.** Лонге-Хиггинс (Transport processes in fluids. Longuet-Higgins H. C.), Nuovo cimento, 1955, **1**, № 2, Suppl. 140—153 (англ.)

Обзор. Библ. 16 назв. А. А.

6291. **Успехи в изучении явлений переноса в газах.** Шотки (Fortschritte bei der Behandlung von Transporterscheinungen in Gasen. Schottky W. F.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 7, 442—454 (нем.)

Обзор. Библ. 91 назв. Л. Ш.

6292. **(exp-6)-Потенциал и свойства газов.** Мадан (Exp: six potential and properties of gases. Madan M. P.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 763—764 (англ.)

Для определения параметров (exp-6)-потенциала $E(r) = \varepsilon/(1 - 6/\alpha)\{(6/\alpha)\exp[\alpha(1 - r/r_m)] - (r_m/r)^6\}$ межмолекулярного взаимодействия в газах использованы данные о явлениях переноса, как наиболее чувствительных к виду взаимодействия (в частности, константа термодиффузии R_T). Величина R_T вычислялась по описанному ранее методу (РЖХим, 1954, 28537) в первом и втором приближениях (разница составляет ~7%) при разных α от 14 до 17. Наилучшее согласие с экспериментом (Stier, Phys. Rev., 1942, 62, 548 для Ar; Davenport, Winter, Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 1160 для O_2, N_2 и CH_4) получается при $\alpha = 14$ для Ar и CH_4 и $\alpha > 16$ для O_2 и N_2; так как при $\alpha > 14$ R_T не меняет знака при низких т-рах (в то время как на это имеются эксперим. и теоритич. указания), то случаи O_2 и N_2 далее не разбираются. Вычислены (при $\alpha = 14$) значения ε/k и r_m для Ar при т-рах 130—530° К (10 значений) и для CH_4 при 284 и

443° K. Эти же параметры вычислены по данным о температурной зависимости вязкости; получены весьма близкие значения. Близкие значения получаются и при использовании (12;6)-потенциала Леннард-Джонса. Все найденные величины использованы для вычисления коэфф. самодиффузии; согласие с экспериментом во всех случаях хорошее (особенно для Ar). В. У.

6293. Термодиффузионное отношение для смесей водорода и азота. Хирота, Сасаки (Thermal diffusion factor of hydrogen-nitrogen mixture. Hirota Kozo, Sasaki Kazuo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 1, 27—29 (англ.)

По опубликованным эксперим. данным построена зависимость термодиффузионного отношения α для смесей H_2-N_2 от конц-ии водорода c. Зависимость линейная, но с ростом c увеличивается разброс точек. Эксперим. точки близки к кривой, вычисленной при помощи потенциала Леннард-Джонса, но эта кривая не воспроизводит наблюдаемую тенденцию к понижению α при больших c. Для уточнения были измерены α при больших c. Диффузионный аппарат состоял из двух колб, поддерживаемых при т-ре 0 и 100° (тающий лед и кипящая вода). Конц-ия H_2 в пробах определялась по уменьшению объема при окислении CuO, нагретого до 300°. Длительность каждого опыта в 5 и более раз превышала время релаксации (~1,5 часа). Полученные значения оказались меньше теоретич., т. е. расхождение между опытами и теорией в области больших c подтвердилось. Причиной может быть неточность использованной приближенной ф-лы Чепмена для α, а также принятого выражения для межмолекулярного потенциала. В. Д.

6294. Межмолекулярные силы и сечения столкновений, определенные на основании явлений переноса. Шефер, Мёста (Zwischenmolekulare Kräfte und die aus Transportphänomenen bestimmten Stoßquerschnitte. Schäfer Klaus, Moesta H.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 9, 743—752 (нем.)

Кинетическая теория явлений переноса приводит к определенным соотношениям между вязкостью (η), коэфф. диффузии (или самодиффузии) (D) и теплопроводностью газов (λ) со средней длиной свободного пути молекул. Вычисление диаметра газовых молекул σ_T из эксперим. данных по η, D и λ с использованием константы Сюзерленда приводит к различным значениям диаметра столкновения и различной зависимости последнего от т-ры. Для установления причин этих различий и нахождения характеристич. констант переноса проведено эксперим. определение коэфф. диффузии (самодиффузии) для ряда простых газов (N_2, H_2, Ar, He) и их смесей в интервале т-р 200—450° K. На основании полученных данных и данных других авторов по величинам η и λ дано объяснение указанных фактов в рамках теории Максвелла — Больцмана, учитывающей межмолекулярные силы, связанные с интенсивностями рассеяния при столкновении двух частиц. Эти интенсивности для процессов диффузии и вязкости различны, что объясняет различия в величинах σ_T, вычисленных из η и D. Кривая зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия от расстояния аппроксимируется прямоугольной функцией (потенциальным ящиком), при использовании которой поперечное сечение столкновения выражается универсальной функцией θ/T, причем θ, пропорциональная глубине потенциального ящика и для поперечных сечений, вычисленных по η, D и λ, имеет различные значения. Применение предложенного метода расчета позволяет также приблизительно описать второй вириальный коэфф. и тем самым вычислять сечения столкновений для газовых смесей, обнаруживающих отклонения от законов идеальных газов. И. П.

6295. Влияние тепловой эффузии на измерения давлений и методы вычисления поправок. Кавтарадзе Н. Н., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 6, 1083—1094

Рассмотрены существующие методы внесения поправок на эффект тепловой эффузии (Knudsen M., Ann. d. Phys., 1910, **31**, 205; 633; **33**, 1435; Weber S., Schmidt J., Commun. Leiden, № 246 c., Rapp et Commun. 7-e Congr. intern. du Froid, 1936, 72; Chu S. Liang, J. Appl. Phys., 1951, **22**, 148; Porter A. S., Discuss. Farad. Soc., 1950, **8**, 358). Для области средних давлений (10^{-1}—10^{-4} *мм* рт. ст.) автор дает приближенное решение ур-ния Кнудсена и на его основании рекомендует графич. метод расчета истинных давлений. Получено соотношение, позволяющее теоретически вычислять значения коэфф. «приведения» эффузии, используя которые, можно совместить зависимости $r = \Phi(p_2 D)$ для различных газов в одной кривой, где $r = p_1/p_2$ — термодиффузионный коэфф., p_1 — истинное давление при т-ре T_1, p_2 — давление, измеренное манометром при т-ре T_2 и D — диаметр соединительной трубки. А. С.

6296. Свойства равновесной системы, состоящей из несферических молекул. Роулинсон (The equilibrium properties of assemblies of non-spherical molecules. Rowlinson J. S.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 7, 647—656 (англ.)

Для учета нецентральных сил, т. е. сил, зависящих от взаимной ориентации двух молекул, вводится поправка в ф-лы, вычисленные на основании потенциальной функции с показателями 6 и 12. Установлено, что все нецентральные силы приводят к одним и тем же физ. эффектам, величина которых зависит только от одного параметра $\delta_{кр}$. Величины $\delta_{кр}$ вычислены для ряда газов из отклонения эксперим. значений второго вириального коэфф., упругости пара вблизи крит. точки, прямолинейного диаметра, постоянной Трутона, теплоемкости жидкости и поверхностного натяжения жидкости от кривых для этих свойств, вычерченных на основании сферич. потенциальной функции с показателями 6 и 12. Полученные таким образом значения для одного и того же газа довольно хорошо совпадают между собой; средние $\delta_{кр}$ изменяются для рассмотренных газов от 0,1 до 0,13. Большие значения $\delta_{кр}$ получены для CF_4 (0,11), SF_6 (1,10) и UF_6 (0,13), т. е. для молекул, которым обычно приписывают сферич. симметрию. А. Л.

6297. Сжимаемость жидкого нормального водорода от точки кипения до критической точки при давлении до 100 *атм*. Джонстон, Келлер, Фридман (The compressibility of liquid normal hydrogen from the boiling point to the critical point at pressures up to 100 atmospheres. Johnston Herrick L., Keller William E., Friedeman Abraham Solomon), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1482—1486 (англ.)

Описана конструкция прибора для $P-V-T$ измерений жидкостей при низких т-рах и давлениях до 100 *атм*. Точность измерений т-ры порядка 0,02° и давлений порядка 0,01 *атм*. Отсутствие градиентов т-ры в подводящем капилляре проверялось контрольными термопарами, установленными через каждые 11—12 *см* вдоль него. Для того чтобы мениск не заходил далеко в капилляр, на последний на расстоянии 2,5 *см* от шейки рабочего сосуда был намотан 4-*ом* нагреватель. Объем сосуда, выполненного из меди, определялся по воде при 25,00° C (V=92,172 ± 0,006 *см*^{3}) и затем вычислялся для интервала т-р 300—20° K по известному коэфф. расширения меди. Проведены измерения изотерм нормального жидкого H_2 для т-р 20,34; 20,38; 22,96; 25,81; 28,17; 30,11; 31,62; 32,58° K. Результаты представлены в виде таблиц и графика. На последнем представлены данные, проэкстраполированные до встречи

жидкостной ветвью бинодали (Mathias E. и др., Communs. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1921, 154). Изотермы для 20,34 и 20,38° К сравнены с данными для 20,39° К (E. Bartholomé, Z. phys. Chem., 1936, **B33**, 387). Получено, что при низких давлениях имеется удовлетворительное соответствие, но при более высоких давлениях расхождение превышает ошибки опыта. Результаты пересчитаны на изохоры, прямолинейный характер которых хорошо описывается ур-нием $P = A_V + B_V T$, где A_V пропорционально $(\partial E/\partial V)_T$ и $B_V = (\partial P/\partial T)_V$ линейно зависит от плотности. Последнее соотношение не справедливо при больших давлениях (Bridgmann P. W. «The physics of high pressure», London, G. Bell and Sons. Ltd, 1949, 137—140). Сравнение опытных данных с теоретич., полученными из ур-ния состояния Леннард-Джонса и Девоншайра с коэфф., вычисленными из измерений вязкости (Hirschfelder J. O. и др., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 968) и из значений второго вириального коэфф. (White D. и др., Phys. Rev., 1950, **79**, 235), показывает отсутствие соответствия между ними. Это объясняется отсутствием сферич. симметрии молекулы H_2, что подтверждается также наличием большой разницы опытных и теоретич. значений 3-го вириального коэфф. для H_2. Б. С.

6298. Показатель преломления плавленого кварца в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Родни, Спиндлер (Index of refraction of fused-quartz glass for ultraviolet, visible, and infrared wavelengths. Rodney William S., Spindler Robert J.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, **53**, № 3, 185—189 (англ.)

По методу наименьшего отклонения определялся коэфф. преломления n плавленого кварца в области длин волн 0,34669 — 3,5078 μ. Измерения велись на семи образцах в форме призм, изготовленных фирмами Heracus, Corning и др. с применением аппаратуры, описанной ранее (J. Res. Nat. Bur. Standards, 1952, **49**, 253; РЖХим, 1955, 33952), на спектральных линиях ртутной и кадмиевой ламп в области до ~ 2,5 μ и на полосах поглощения полистирола в области от 2,5 до ~ 3,5 μ. Излучение принималось свинцово-сульфидным детектором до 2,5 μ и пневматич. детектором Голай в области 2,5—3,5 μ. Эксперим. результаты лучше всего выражаются дисперсионной ф-лой: $n^2 = 2{,}979864 + 0{,}008777808/(\lambda^2 - 0{,}010609) - 84{,}06224/(96{,}00000 - \lambda^2)$. При этом отклонения измеренных величин от соответствующих значений, вычисленных по этой ф-ле, обнаруживаются в пятом десятичном знаке. Наиболее значительные отклонения авторы объясняют присутствием загрязнений в исследуемых образцах. Наиболее вероятные значения n чистого плавленого кварца приведены в таблице. Построена кривая зависимости дисперсии плавленого кварца от длины волны в области 0,35—3,5 μ и найдено, что эта кривая имеет минимум около 1,5 μ. Определена также зависимость n от т-ры для каждой длины волны в интервале т-р от 15 до 35°. В. К.

6299. Влияние температуры на диэлектрическую постоянную жидкостей. Филипп (Sur l'influence de la température sur la constante diélectrique des liquides. Philippe R.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1954, **40**, № 5, 544—556 (франц.)

Исследовано аномальное увеличение диэлектрич. постоянной ε с т-рой, наблюдаемое у триэтилкарбинола (I) и метилаля (II) в противоположность большинству жидкостей, у которых $\partial\varepsilon/\partial T < 0$. Измерение ε производилось на частоте 500 *кгц* по методу биений в криостате с петр. эфиром, охлаждаемым жидким воздухом. Точность измерения ε достигает 0,1%. Для I ε увеличивается с 2,611 при —9,60° до 3,561 при 48,70°. В этом случае автор объясняет аномальный знак $\partial\varepsilon/\partial T$ тем, что для I большие размеры углеводородных групп препятствуют обычному типу ассоциации молекул с параллельным расположением диполей и образуются неполярные бимолекулярные комплексы с антипараллельным расположением диполей. Число этих комплексов уменьшается с повышением т-ры, при этом ε возрастает. Образование таких комплексов подтверждается данными спектроскопии. Для II ε возрастает значительно меньше, чем для I, а именно, от 2,543 при —102,5° до 2,644 при 20°. Измерена также зависимость ε от т-ры для изопентана от 0 до —130,5° и для р-ров II в изопентане с конц-ией 75, 50 и 10% II. Из этих измерений рассчитан по формуле Онзагера дипольный момент μ при различных т-рах для чистого II и для II в 50 и 10%-ных р-рах и показано, что $\partial\mu/\partial T$ не зависит от конц-ии р-ра. Это указывает на то, что аномальный знак $\partial\varepsilon/\partial T$ для II связан с ориентацией полярных групп в молекуле, а не с наличием квазикристаллич. структуры в жидком II. Автор приходит к выводу, что в II существует вращение групп $O-CH_3$ вокруг связей C — O, интенсивность которого сильно возрастает с т-рой. А. Л.

6300. Ядерный резонанс и движение молекул в жидкостях. Перселл (Résonance nucléaire et mouvement des molécules dans les fluides. Purcell E. M.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 12, 785—790 (франц.)

Обмен энергией между зеемановскими ядерными подуровнями следует закону $\exp(-t/T_1)$, где T_1 — спиновое время релаксации, меняющееся в пределах $10^{-4} - 10^4$ сек. Для кристалла NH_4Br при т-ре 88° К, $I_1 = 32$ сек. Внутренние магнитные поля в жидкостях создаются: 1) магнитными моментами других ядер той же молекулы и 2) магнитными моментами ядер других молекул. Тепловое движение молекул вызывает флюктуации поля. В случае 1) это — вращательное движение молекул, в случае 2) — изменение расстояния между молекулами. Поля имеют величину нескольких гаусс. Изменение положений молекул в обычных жидкостях происходит за время «корреляции» T_c порядка 10^{-11} сек., которое много меньше времени ядерной прецессии. Автор полагает $T_1 \approx 1/T_c$. С другой стороны, вязкость $\eta \sim T_1$. Результаты измерений T_1 согласуются с данными по T_c, полученными из дисперсии диэлектрич. проницаемости. Автор исследовал влияние давления P на T_1 для протонной релаксации в жидкостях. Ядерный резонанс изучался с помощью метода Хана (Hahn E. L., Phys. Rev., 1950, **80**, 580) в пентане, гексане, C_2H_5J и толуоле. P варьировалось в пределах от одной до 10 000 *атм*. T_1 убывает с ростом P, а η растет, но ηT_1 не остается постоянным, а растет. Определение фазы магнитного момента молекулы в методе «спинового эха» Хана позволяет определить коэфф. диффузии D. Если молекула содержит несколько одинаковых ядер в неэквивалентных положениях, то измерение D невозможно, так как диффузионный эффект маскируется связью ядерных спинов. Однако в CH_3J положения трех атомов H эквивалентны, и автор провел измерения D. Величина $D\eta$ оказалась в согласии с законом Стокса — Эйнштейна постоянной. Изменения D происходят быстрее, чем изменения T_1, что свидетельствует о более быстром изменении подвижности молекул. Автор объясняет полученные результаты, считая, что повышение давления больше влияет на подвижность молекул относительно друг друга, чем на собственное вращение молекул. η и D зависят от подвижности молекул, а ядерная релаксация в гораздо большей степени от степеней свободы, характеризующих ориентацию. Отмечено, что ядерный резонанс позволяет с большой точностью измерять D, чем другие методы, в тех случаях, когда он применим. М. В.

6301. Теплопроводность жидкостей. Вулф, Сиббитт (Thermal conductivity of liquids. Woolf

J. R., Sibbitt W. L.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 9, 1947—1952 (англ.)

Для определения коэфф. теплопроводности жидкостей использован закон стационарной теплопроводности в узком пространстве между двумя соосными цилиндрами. Во внутреннем цилиндре установлен электрич. нагреватель, а внешний помещен в термостат, играющий роль холодильника. Т-ра внутреннего и внешнего цилиндров измеряется с помощью термисторов и пятидекадного моста Витстона. Для нахождения плотности теплового потока измеряется сила тока в цепи нагревателя (по величине падения напряжения на нормальном сопротивлении, включенном последовательно с нагревателем) и падение напряжения на измерительном участке нагревателя. Для проверки правильности работы установки были проведены опыты с водой. Найденные значения коэфф. теплопроводности воды согласуются с данными Тимрота и Варгафтика (Ж. техн. физики, 1940, 10, 1063—1073). Приведены результаты измерения коэфф. теплопроводности оливкового масла и aroclor 1248. Полученные значения близки к ранее опубликованным. Впервые получены значения коэфф. теплопроводности для жидкостей: dowtherm A, dowtherm E, Circo XXX, aroclor 1254 и fin oil. Обнаружено несовпадение полученных значений коэфф. теплопроводности хлороформа, глицерина, этиленгликоля, пропиленгликоля, трихлорэтилена и четыреххлористого углерода с некоторыми ранее опубликованными данными. Эти расхождения, по мнению авторов, частично объясняются возможным различием в чистоте исследованных в-в. В данной работе исследованы технически чистые в-ва. Максим. погрешность результатов 2,5%. А. Д.

6302. Электропроводность, вязкость и плотность системы $SnBr_4$—CH_3COOH. Усанович М., Яковлева Е., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 7, 1312—1314

Измерены электропроводность, вязкость и плотность системы $SnBr_4$ — CH_3COOH при 25, 60 и 75°. По диаграммам физ.-хим. анализа жидкой фазы установлено, что бромное олово вступает во взаимодействие с уксусной к-той. Наличие электропроводности в системе показывает, что это взаимодействие носит кислотно-основной характер. В. Ц.

6303. Экспериментальная проверка формулы Ландау для определения коэффициента вязкости жидкостей методом затухающих крутильных колебаний диска. Гамцемлидзе Г. А., Докл. АН СССР, 1955, 100, № 3, 441—444

Исследовалась правомерность применения ф-лы Ландау (Андроникашвили Э. Л., Ж. эксперим. и теор. физики, 1948, 18, 5, 424) к исследованию вязкости η жидкого He II при т-рах ниже 1,5° К. Исследования проводились в дистилл. воде при соблюдении условий гидродинамич. подобия. Приведена конструкция прибора, позволяющая определить величины коэфф. затухания, обусловленного действием только боковых и торцевых поверхностей. Показана справедливость применения ф-лы Ландау при изменении λ/d (d — толщина диска, λ — глубина проникновения) от 0,44 до 2,23. Различие величины η для He II ниже 1,5° К, полученное разными методами, объясняется особенностями поведения He II, не учтенными в конструкциях приборов. Н. Ч.

6304. Вязкость двуокиси азота в жидкой фазе. Рихтер, Ример, Сейдж (Viscosity of nitrogen dioxide in the liquid phase. Richter G. N., Reamer H. H., Sage B. H.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 9, 2117—2119 (англ.)

Изучена вязкость двуокиси азота в жидкой фазе при давлении до 350 *кГ/см²* в температурном интервале 4—132°. Измерения производились в вискозиметре с катящимся шариком (Flowers A. E., Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1914, 14, 11,565). Полученные данные сведены в две таблицы и нанесены на диаграммы, из которых видно, что вязкость очень мало меняется при разных давлениях и сильно меняется в зависимости от изменения т-ры. Полученные данные хорошо согласуются с литературными (Thorpe T. E., Rodger J. W., Philos. Trans. Roy. Soc., London., 1895, A185, 397). Г. С.

6305. Введение нового стандарта на вязкость. (Adoption of a new viscosity standard), Engineer, 1953, 196, № 5102, 606—607 (англ.)

С 1 июля 1953 г. Национальным бюро стандартов США абс. вязкость воды при 20° принята равной 0,01002 *пуаз* вместо прежней величины 0,01005 *пуаз*. Приводится описание капиллярного вискозиметра с внешним давлением, с помощью которого получено новое значение вязкости воды. Применялись 4 капилляра с диам. 0,04 и 0,05 *см* и длинами 49, 24, 45, 23 *см*. Диаметры капилляров определялись двумя способами: 1) по весу ртути, заполняющей капилляр, и 2) по величине ее электросопротивления. Давление на воду осуществлялось нагнетанием ртути и измерялось дифференциальным манометром. Прибор был термостатирован с точностью ±0,001°. Полученные значения вязкости оказались равными 0,010022; 0,010014; 0,010022; 0,010018 *пуаз*, а в среднем 0,010019±0,000003 *пуаз*. Для уменьшения погрешностей, зависящих от «концевого эффекта» капилляров и от неточностей определения их диаметров, расчет каждого результата производился по данным, полученным на двух капиллярах — длинном и коротком. А. К.

6306. Поглощение ультразвуковых волн в органических жидкостях (I). Жидкости с положительными температурными коэффициентами поглощения звука. Кисимото, Номото [Absorption of ultrasonic waves in organic liquids. (I). Liquids with positive temperature coefficients of sound absorption. Kishimoto Tadashi, Nomoto Otohiko], J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, № 4, 620—627 (англ.)

Импульсным методом измерены коэфф. ультразвука α(частоты 8,25; 14,5 и 20,0 *Мгц*) в 12 органич. жидкостях в интервале т-р 0 — 40°. При 20° найдено, что $\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$ составляет для C_6H_6 838; CCl_4 510; $CHCl_3$ 406; C_6H_{12} 503; $C_2H_4Cl_2$ 184; C_6H_5Cl 141; $C_6H_5NO_2$ 86; C_6H_{14} 80; C_7H_{16} 55; C_7H_8 94; C_8H_{10} 81 ($сек^2см^{-1}$). Во всех изученных жидкостях поглощение ультразвука возрастает с т-рой. В изученном интервале т-р наибольший температурный коэфф. поглощения наблюдается у толуола (1,06% °C^{-1}) и бензола (0,84% °C^{-1}), наименьшей у CCl_4 и C_6H_{12} (~0,27% °C^{-1}). Поглощение звука в изученных жидкостях в основном обусловлено задержкой возбуждения колебательных состояний молекул. Поглощение, обусловленное вязкостью, составляет всего ~20% наблюдаемой величины. На основании данных о поглощении звука и частотах нормальных колебаний молекул вычислены времена релаксации β. При 20° для бензола β равен $3{,}64 \cdot 10^{-10}$ сек., для CCl_4 $1{,}37 \cdot 10^{-10}$ сек., для $CHCl_3$ $1{,}51 \cdot 10^{-10}$ сек. β незначительно изменяется с т-рой. Для остальных жидкостей β имеет порядок $\sim 10^{-11}$ сек. Энергия активации процесса возбуждения колебательных состояний для первых трех жидкостей составляет несколько сотен *ккал/моль*, а для остальных — еще меньше. Найденные значения β для C_6H_6 и CCl_4 близки к величинам, полученным из наблюдений рассеяния света ($2{,}44 \cdot 10^{-10}$ и $6{,}7 \cdot 10^{-11}$ соответственно). Б. К.

6307. Вращательные движения, возникающие в результате интерференции ультразвуковых волн. Шмиц, Гросс (Rotationsvorgänge in Ultraschallinterferenzfeldern. Schmitz W., Gross R.), Z. angew. Phys., 1955, 7, № 3, 137—144 (нем.)

Экспериментально изучены вращательные движения, возникающие в жидкости в результате сложения двух

ультразвуковых волн одинаковой частоты, направленных перпендикулярно одна другой и смещенных по фазе на $\pi/2$. Для наблюдения движений к воде подмешивался Al-порошок. Интерферирующие волны имели частоту 10^3 *гц* и интенсивность ~ 3 *вт/см*^{2}; при этом конгломераты алюминиевых частиц вращались с частотой от 1 до 10 *гц*. Обсуждены теория явления и условия, обеспечивающие воспроизводимость опытов. Б. К.

6308. Влияние диффузии на поглощение ультразвуков в газовых смесях. Петралия (Effetti di diffusione nell'assorbimento di ultrasuoni in miscele di gas. Petralia S.), Nuovo cimento, 1955, 1, № 2, 351—354 (итал.)

Интерферометрически (РЖХим, 1955, 3414) измерено поглощение ультразвука (частота 3 *Мгц*) при 25° в смесях: He-Kr, He-Ne, Ne-Ar, Ar-Kr, Ne-Kr различного процентного состава. Во всех смесях, за исключением смеси Ar-Kr, коэфф. поглощения имеет максим. значение в смесях с примерно равным содержанием компонентов. Коэфф. поглощения в отдельно взятых He, Ne, Ar, Kr, найденный экспериментально, удовлетворительно согласуется с величиной, следующей из теории. Влияние диффузии на поглощение звука особенно заметно в смесях, компоненты которых значительно разнятся по мол. весу (He-Kr). В смесях Ne-Ar, Ar-Kr, Ne-Kr наблюдаемые коэфф. поглощения звука близки (расхождение $\sim$10%) к рассчитанным с учетом влияния диффузии, в смесях He-Ne и He-Kr расхождение между теорией и опытом несколько больше. Б. К.

6309. Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, обладающих структурной вязкостью. Михайлов И. Г. В сб.: Применение ультраакустики к исследованию вещества, М., Изд. МОПИ, 1955, № 1, 61—78

Импульсным методом и методом жидкой призмы (РЖФиз, 1954, 600) измерено поглощение ультразвуковых волн в р-рах: 1) поливинилового спирта в воде при конц-ии 13,4% и в диапазоне частот 1,25—5 *Мгц*; 2) вистанекса в бензине при конц-ии 5,4% при тех же частотах; 3) полистирола в бензоле при конц-иях от 0 до 14,2% и частотах 1,25—3,75 *Мгц*; 4) оппанола в трансформаторном масле при конц-иях от 0 до 3,0% и частоте 4,8 *Мгц*. В тех же р-рах измерены вязкости и скорости ультразвука. Поглощение в р-рах лишь немногим больше поглощения в чистых р-рителях. Дополнительное поглощение звука в исследованных р-рах, по сравнению с поглощением в чистых р-рителях, объясняется вязким трением р-рителя о молекулярную сетку растворенного полимера. Колич. расчет поглощения дает лучшие результаты, если считать, что полимерная сетка частично подвижна. Б. К.

6310. Поглощение ультразвука в гликолях, циклогексаноле и крезоле. Кисимото, Номото (Ultrasonic absorption in glycols, cyclohexanol, and cresol. Kishimoto Tadashi, Nomoto Otohiko), J. Acoust. Soc. America, 1954, **26**, № 6, 1081 (англ.)

Импульсным методом измерены коэфф. поглощения ультразвука ($\alpha_{набл}$) в 9 жидкостях (гликоли, циклогексанол, *м*-крезол) в интервале т-р 10 — 35°. $\alpha_{набл}$ уменьшается с ростом т-ры. Отношение $r = \alpha_{набл}/\alpha_{вязк}$, где $\alpha_{вязк}$ рассчитано по данным о вязкости жидкости, почти не изменяется с т-рой, но во всех случаях больше единицы, что указывает на существование объемной вязкости. r уменьшается в гомологич. ряду по мере увеличения мол. веса. Для спиртов r меньше, чем для гликолей. Энергии активации сдвиговой и объемной вязкости близки по величине и имеют порядок 8—10 *ккал/моль* за исключением *м*-крезола, для которого энергия активации объемной вязкости 16,0 *ккал/моль*. Б. К.

6311. Скорости звука в углеводородах с разветвленными молекулами. Гелен, Ватерман, Вестердейк, Клавер (The sound velocity in branched hydrocarbons. Geelen H., Waterman H. I., Westerdijk J. B., Klaver R. F.), Riv. combust., 1955, 9, № 5, 355—364 (англ.; резюме итал., франц., нем.)

Интерферометрически измерены скорости ультразвука и частоты 2 и 1,009 *Мгц* при 20° с точностью $\sim$1% в 34 изомерах гептана, октана и циклогексана и вычислены молекулярные скорости звука $U = u^{1/3}d^{-1}M$, где d — плотность и M — мол. вес. Предпринята попытка рассчитать разность молекулярных скоростей звука в нормальных и изосоединениях, учитывая в одном случае кол-во третичных и четвертичных атомов углерода, а также число соседних CH_2 и CH, CH_2 и C, CH и CH, CH и C групп в молекуле, а в другом — влияние всех возможных взаимодействий соседних атомных групп в молекуле. Ошибка при вычислении U меньше 1‰. Повидимому, инкремент $CH_2 - CH_2$ в разветвленных молекулах отличается от величины, найденной для нормальных молекул. Разница величины U в циклич. соединениях, по сравнению с нормальными углеводородами с тем же кол-вом атомов, вызвана влиянием циклич. структуры. В изомерах при вычислении U имеет значение *цис-* и *транс*-положения. Б. К.

6312. Сжимаемость некоторых жидких систем по данным акустических измерений. Полоцкий И. Г., Ходов З. Л. В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Киев, Изд-во ун-та, 1954, 133—140

Интерферометрически измерены скорости ультразвука в смесях: бензол-CCl_4 (1), метиловый спирт-вода (2), фениловое горчичное масло-диэтиламин (3), а также в расплавах: салола (4), ортохлорнитробензола (5) и тимола (6). Вычислены коэфф. адиабатич. сжимаемости. Изотермы адиабатич. сжимаемости смеси: (1) — плавные кривые, (2) имеют минимум, сглаживающийся при повышении т-ры, (3) имеют острый минимум, в области $\sim$55% (молярных) диэтиламина. Скорости звука в (4), (5) и (6) уменьшаются линейно с ростом т-ры. Температурный коэфф. скорости звука для (4) — $2{,}21 \times \times 10^3$ град$^{-1}$; (5) — $2{,}34 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$ и (6) — $2{,}37 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$. Зависимость адиабатич. сжимаемости расплавов от т-ры несколько отклоняется от линейной. Ход кривых адиабатич. сжимаемости указывает на отсутствие существенных структурных изменений в (4), (5) и (6) при переходе их из стабильного в метастабильное состояние. Б. К.

6313. Поглощение ультразвука в системе циклогексан — уксусная кислота. Эплер, Дитер (Ultraschallabsorption im System Cyclohexan-Essigsäure, Eppler K., Dieter H.), Naturwissenschaften. 1955, **42**, № 5, 122—123 (нем.)

Измерено поглощение ультразвука (частота 8,5 *Мгц*, т-ра 22° и частота 14,6 *Мгц*, т-ра 22,5°) в смесях уксусной к-ты с циклогексаном разной конц-ии. Обнаружено два максим. поглощения при $\sim$4 и $\sim$65 мол.% к-ты. Возникновение максим. поглощения объясняется уменьшением времени релаксации, характерного для уксусной к-ты. Б. К.

6314. Некоторые вопросы теории жидкого гелия II. Голдстейн (Some points of the theory of liquid helium II. Goldstein Louis), Phys. Rev., 1953, **89**, № 3, 597—602 (англ.)

Автор исходит из фононно-ротонной модели возбуждений в гелии II. Принимается, что ротонная часть энергетич. спектра дается функцией $\varepsilon = \Delta + p^2/2\mu$ (Δ, μ — параметры, p — импульс, ε — энергия ротона). Приводятся выражения для термодинамич. величин

(давление, энергия, теплоемкость, энтропия) ротонного газа, получающиеся применением статистики Больцмана к ротонному газу и известные из других работ (Ландау Л., Ж. эксперим. и теор. физики, 1941, 11, 592). Обсуждается необычное поведение коэфф. теплового расширения и производной $(dp/dT)_V = (dS/dV)_T$ в гелии II. И. Х.

6315. Первый звук в жидком гелии при высоких давлениях. Аткинс, Стейшер (First sound in liquid helium at high pressures. Atkins K. R., Stasior R. A.), Canad. J. Phys.,1953, **31**, № 7, 1156—1164 (англ.)

При фазовом переходе II рода происходит скачок изотермической сжимаемости; следовательно, можно ожидать скачка скорости обычного («первого») звука в жидком гелии в λ-точке. В исследованиях Финдлея и других выше 2° К при давл. до 5,55 *атм* разрыва на кривой скорости первого звука обнаружено не было. Настоящая работа проведена в интервале т-р 1,2—4,2°К при давл. до 69 *атм*. Для исследования скорости первого звука u_1 использовался метод эха, описанный ранее (Atkins K. R., Chase C. E., Proc. Phys. Soc., 1951, **A64**, 826). Измерения зависимости $u_1(T)$ при постоянном давлении показали, что при т-рах T, меньших 1,6° К, и давлениях, меньших 20 *атм*, u_1 не зависит от т-ры. Из измерений зависимости $u_1(T)$ при постоянной плотности найдено, что выше 3° К скорость звука растет с т-рой, тогда как при постоянном давлении она падает. Неточность в проведении кривой $u_1(T)$ вблизи λ-точки составляла 2,5%: следовательно, с этой точностью скачка u_1 ни при каких давлениях не обнаружено. Качественно было изучено поведение затухания с т-рой (наблюдаются два минимума по обеим сторонам от λ-точки). Полученные результаты использованы для вычисления адиабатич сжимаемости $k_S = 1/\rho u_1^2$; с помощью ур-ния состояния вычислена изотермич. сжимаемость $k_T \cdot \gamma = C_p^*/C_v = k_T/k_S$ имеет резкий подъем вблизи λ-точки. Вычислен коэфф. теплового расширения ниже 0,6° К; $\alpha = +1{,}04 \cdot 10^{-3} T^3$ град$^{-1}$. Подсчитана «фононная» часть теплоемкости гелия выше 3° К; проведено сравнение с данными по теплоемкости, полученными Кеезомом. И. К.

6316. Коэффициент расширения жидкого гелия II. Аткинс, Эдуардс (Coefficient of expansion of liquid helium II. Atkins K. R., Edwards M. H.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 6, 1416 (англ.)

Измерен коэфф. термич. расширения α жидкого гелия II от λ-точки до 0,85° К. Опубликованные данные (Keeson W. H., Helium, Amsterdam 1942) указывают, что $\alpha > 0$ выше λ-точки и $\alpha < 0$ ниже нее. Измерения показали, что α вновь становится положительным ниже 1,12° К. Этот результат не является неожиданным так как жидкий гелий весьма сходен по своим свойствам с дебаевским твердым телом (Kramers и др., Physica, 1952, **18**, 329). Положительный вклад α_{ph}, который вносится фононами в α и может быть вычислен на основе закона Грюнэйзена, выражается функцией, плавно возрастающей с т-рой. Представив измеренный α в виде суммы α_{ph} и α_r, обусловленных, соответственно, фононами и ротонами, авторы по разности $\alpha - \alpha_{ph}$ находят эксперим. величину α_r и сравнивают ее с данной Ландау. Это ур-ние ниже 1,6° К в пределах ошибок опыта согласуется с экспериментом. Интегрирование выражения для α приводит к кривой, характеризующей изменение плотности ρ с т-рой, которую также можно представить в виде $\rho = \rho_0 + \delta\rho_{ph} + \delta\rho_r$. Вычисление $\delta\rho_r$ показало, что ее значения весьма хорошо могут быть представлены линейной функцией плотности нормального компонента ρ_n. Я. А.

6317. Адсорбция смесей He^3 и He^4. Инграм, Лонг, Мейер (Adsorption of mixtures of He^3 and He^4. Inghram Mark G., Long Earl, Meyer Lothar), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1453—1456 (англ.)

Изучено распределение He^3 между паровой фазой и разб. р-рами He^3 в He^4, адсорбированными на Fe_2O_3, при степени насыщения 15—99% (число слоев соответственно 1,3 — 34) и в интервале т-р 1,6 — 2,3° К. Показано, что отношение числа мольных долей He^3 в паровой фазе и в адсорбате $C_v : C_a$ не зависит от толщины адсорбированной пленки и практически равно таковому для неадсорбированного р-ра. Наличие сверхтекучести в адсорбированных слоях также не влияет на значение $C_v : C_a$, что, повидимому, обусловлено малой толщиной пленки и большой величиной поверхности испарения (по сравнению с неадсорбированной жидкостью). И. Д.

6318. Зависимость скорости второго звука ниже 1° К от давления. Мейпер, Херлин (Second sound velocity below 1° K as a function of pressure. Mayper Victor, Jr, Herlin Melvin A.), Phys. Rev., 1953, **89**, № 2, 523—524 (англ.)

Измерения скорости второго звука при давлении насыщ. паров He II были проведены импульсным методом. Кривая скорости при давлении насыщ. паров сравнительно хорошо согласуется с ранее опубликованными измерениями (реф. 6321) и отличается лишь предельным значением при 0° К, равным из экстраполяции 155 *м/сек*. Кривые для более высоких давлений аналогичны кривой для $p = 0$. В полном соответствии с теорией Ландау [J. Phys. (U. S. S. R.), 1941, **5**, 495], предельные значения скорости при 0° К тем выше, чем больше давление. Авторы отмечают, что значения скорости вблизи абсолютного нуля для повышенных давлений примерно на 10% превышают значение, указываемое теорией. При этом кривые проявляют тенденцию роста при стремлении T к нулю. Последнее обстоятельство, по мнению авторов, объясняется явлением, связанным с увеличением длины свободного пробега фононов по мере понижения т-ры. При достаточно низкой т-ре длина пробега фононов может стать больше размеров сосуда. В этих условиях некоторые из фононов, генерируемых тепловым импульсом, будут непосредственно достигать приемника, другие — попадать на приемник с запаздыванием, испытав многократные отражения от стенок. В результате импульс на экране осциллографа образуется постепенно, претерпевая существенную деформацию. При этом основание переднего фронта импульса тем больше соответствует скорости обычного звука, чем ниже т-ра и чем больше чувствительность приемника. К. З.

6319. Тепловые импульсы в жидком He II ниже 1° К. Аткинс (Heat pulses in liquid helium II below 1°K. Atkins K. R.), Phys. Rev., 1953, **89**, № 2, 526—527 (англ.)

Своеобразный характер распространения тепловых импульсов в жидком He II ниже 1° К получает удовлетворительное объяснение с точки зрения теории Ландау [J. Phys. (U. S. S. R.), 1941, **5**, 495]. Согласно вычислениям Халатникова (Ж. эксперим. и теор. физики, 1950, **20**, 243) длина свободного пробега фононов при 0,2° К равна 10^3 *см*. При этом лишь малая часть фононов, генерируемых на поверхности излучателя, непосредственно достигает приемника со скоростью c_1. Большинство же фононов попадает на приемник после однократного или многократного диффузионного отражения от стенок и достигает приемника с некоторым запозданием. В результате сигнал на экране осциллографа строится постепенно и имеет форму, соответ-

ствующую ходу т-ры жидкости вблизи приемника. Длинный хвост импульса указывает на медленный отвод тепла, генерируемого в жидкости, через стенки. По максимальной амплитуде принятого импульса и выделенной мощности в области очень низких т-р можно судить о теплоемкости жидкости. К. З.

6320. Распространение тепла в жидком гелии. Займан (The propagation of heat in liquid helium. Ziman J. M.), Philos. Mag., 1954, 45, № 360, 100—102 (англ.)

Для объяснения результатов опытов по измерению скорости второго звука в гелии II ниже 0,5° К было предположено, что при самых низких т-рах в чистом He^4 не существует истинного второго звука и что наблюдаемое распространение импульсов тепла связано с рассеиванием фононов от стенок аппарата. Автор рассматривает случай, когда диаметр цилиндра мал по сравнению с его длиной и применяет для расчета рассеивания фононов дифференциальное ур-ние диффузии. Передний фронт вычисленного таким образом теплового импульса хорошо совпадает с результатами измерений (Atkins K. R., Osborne D. V., Philos. Mag., 1950, 41, 1078). А. Л.

6321. Измерения скорости второго звука ниже 1° К. Де-Клерк, Хадсон, Пеллам (Second sound velocity measurements below 1° K. De Klerk D., Hudson R. P., Pellam J. R.), Phys. Rev., 1953, 89, № 1, 326—327 (англ.)

Проведены измерения скорости второго звука в области т-р 0,02—1,1° К. Определялась скорость распространения переднего фронта импульса, равная скорости второго звука. Расхождение с данными более ранних измерений (Atkins K. R., Osborne D. V., Philos Mag., 1950, 42, 1078) авторы объясняют тем, что, вследствие большого теплоподвода (время нагрева ~1 мин.), наинизшая т-ра в этих опытах 0,12° К в действительности могла быть 0,2—0,3° К. В области т-р выше 0,9° К значения скорости хорошо согласуются с ранее опубликованными измерениями (Maurer R. D., Herlin M. A., Phys. Rev., 1949, 76, 948). Полученные результаты качественно подтверждают теорию Ландау, согласно которой скорость второго звука должна возрастать с понижением т-ры, стремясь в пределе к конечному значению $v_1/\sqrt{3}$ при абсолютном нуле. Однако количественно значение скорости при 0° К 192 *м/сек*, полученное экстраполяцией данных, превышает $v_1/\sqrt{3}$. С точки зрения авторов, последнее можно объяснить либо возникновением ударных волн, либо весьма большой длиной пробега у фононов при низких температурах. В последнем случае на скорость второго звука будут влиять краевые эффекты. В обоих случаях предельной скоростью распространения переднего фронта импульса будет скорость обычного звука. В заключение авторы указывают на сильную деформацию формы импульса при низких т-рах, считая на этом основании возможным существование дисперсии. К. З.

6322. Ослабление второго звука в жидком гелии II. Хансон, Пеллам (Second sound attenuation in liquid helium II. Hanson W. B., Pellam J. R.), Phys. Rev., 1954, 95, № 2, 321—327 (англ.)

Методом «непрерывной волны» измерено ослабление второго звука в интервале частоты от 100 до 270 *кгц* в жидком He II при т-рах 1,25—2,17° К. Длина использованной звуковой волны, размеры излучателя и рабочего сосуда обеспечивали возможность пренебречь ослаблением звука, вызванным диффракцией и влиянием стенок сосуда по сравнению с истинным поглощением звука жидкостью. В границах использованных слабых интенсивностей поглощение звука не зависит от амплитуды. Квадратичная зависимость коэфф. поглощения от частоты подтверждена количественно вплоть до 270 *кгц*. Результаты эксперимента очень хорошо согласуются с теорией Халатникова (Ж. эксперим. и теор. физики, 1952, 23, 34) как в отношении величины коэфф. поглощения, так и зависимости его от т-ры. При приближении к λ-точке поглощение быстро возрастает, стремясь, повидимому, к бесконечно большой величине. Б. К.

6323. Природа энергии активации и экспериментальные данные текучести тугоплавких стеклообразующих веществ. Мюллер Р. Л., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 4, 363—371

Из сопоставления теплот плавления с энергиями валентных связей у кремнезема и борного ангидрида делается вывод, что процесс затвердевания тугоплавких стеклообразующих в-в происходит без существенного изменения валентных сил взаимодействия между атомами. Предполагается, что при структурных изменениях и при вязком течении этих в-в не происходит полного разрыва валентных связей, а лишь их трансформация (переключение), если для этого достаточны амплитуды колебаний соответствующих атомов. При этом энергия активации вязкого течения при высоких т-рах будет определяться энергией активации такой трансформации валентных связей, но при низких приближается к энергии разрыва валентных связей. Предполагается, что энергия активации повышается с т-рой и с помощью графич. интерполирования, выполненного для температурной зависимости вязкости стекла, доказывается справедливость простого экспоненциального закона для вязкости стеклообразных расплавов. В. Г.

6324. Застеклование жидкостей под давлением. I. Зависимость объема от температуры и давления. Шишкин Н. И., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 2, 188—195

Определены зависимости объема переохлажд. жидкостей (канифоль, фенолфталеин и формальдегидная смола) от т-ры и давления. Давление изменялось от 1 до 3550 *кГ/см²*. Показано, что свободный объем в-ва при застекловании уменьшается с повышением т-ры и давления. Таким образом, свободный объем не является единственным фактором, определяющим момент застеклования жидкости. М. Г.

6325. Застеклование жидкостей под давлением. II. Зависимость диэлектрической проницаемости и времени релаксации от температуры и давления. Шишкин Н. И., Ж. техн. физики, 1955, 25, 196—203

Для расплавленных и переохлажденных фенолфталеина (I) и фенолформальдегидной смолы (II) получены зависимости диэлектрич. проницаемости ε от т-ры и давления при частоте электрич. поля $5{,}3\cdot10^{-3}\cdot10^{3}$ и $7{,}5\cdot10^{3}$ *гц*. Измерения выполнены на электрометрич. установке и звуковом мосте. Давление передавалось через трансформаторное масло и доводилось до 2690 *кГ/см²*. Из полученных данных определена зависимость времени τ диэлектрич. релаксации I и II от т-ры и давления для $\tau = 30{,}1{,}63\cdot10^{-4}$ и $2{,}12\cdot10^{-5}$ сек. Ввиду того что свободный объем не является единственным фактором, определяющим зависимость τ от T и p (см. реф. 6324), в качестве такого фактора для соединений I и II принята конц-ия водородных связей, которая в данном случае является мерой межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, переход в-ва в стеклообразное состояние, определяемый временем релаксации его физ. свойств, связан со степенью межмолекулярного взаимодействия. М. Г.

6326. Застеклование жидкостей под давлением. III. Зависимость электропроводности от температуры и давления. Шишкин Н. И., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 2, 204—216

На расплавленных и переохлажденных фенолфталеине и формальдегидной смоле исследованы зависимости

XUM

электропроводности от т-ры и давления. Измерения выполнены при помощи струнного электрометра. Давление (гидростатическое) доводилось до $4-5\cdot10^3$ кГ/см². Устройство электродов позволяло вести измерения электропроводности образцов как в жидком состоянии, так и после затвердения. Полученные кривые $\lg\rho = f(p)$ (ρ — уд. сопротивление, p — давление) в области жидкого состояния характеризуются непрерывным увеличением наклона $K = (\partial \lg\rho/\partial p)_T$ с повышением давления. С переходом в-ва в стеклообразное состояние происходит излом кривых, после чего их наклон остается постоянным. Автор приходит к выводу, что излом кривых $\lg\rho = f(1/T)$, как и застеклование, всегда происходит при таких т-рах и давлениях, когда жидкость характеризуется одним и тем же временем релаксации. Чтобы привести эксперим. данные, полученные для жидкостей, в соответствие с ур-нием $\rho = \rho_0 U/RT$, предлагается учесть зависимость энергии активации U не только от объема, но главным образом от степени межмолекулярного взаимодействия. Переход жидкости в стеклообразное состояние вызывается фиксацией определенного значения U и, следовательно, закреплением упаковки молекул. Я. Р.

6327. Структура стекла и прочность стеклянных волокон. Бартенев Г. М., Бовкуненко А. Н., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 3, 508—512

Исследовалась прочность на разрыв стеклянных волокон, полученных методом непрерывного вытягивания. Установлено, что при заданной т-ре стекломассы и длине испытуемого волокна прочность на разрыв зависит только от степени вытягивания и рассчитывается по следующей ф-ле: $P = A + B\vec{\alpha}^{1/2}$, где P — прочность стеклянного волокна, α — степень вытягивания ($\alpha = v/v_0$, где v — скорость вытягивания стеклянного волокна, а v_0 — скорость истечения стекломассы через фильтры), A и B — постоянные, зависящие от хим. состава стекла и длины испытуемого волокна; кроме того, A зависит от т-ры стекломассы, а B — от диаметра фильер. Прочность стеклянных волокон, обработанных плавиковой к-той, как для тонких, так и для толстых волокон, после удаления дефектного поверхностного слоя (в 1—2 μ), оказалась не зависящей от поперечного размера волокна, что не может быть объяснено статистич. теорией прочности или влиянием масштабного фактора. Зависимость прочности травленных стеклянных волокон от степени вытягивания аналогична зависимости прочности от степени вытягивания волокон, не обработанных плавиковой к-той. Высказано предположение, что прочность стеклянных волокон объясняется ориентационными эффектами. Толстые волокна упрочняются главным образом за счет ориентации неоднородностей вдоль оси волокна при вытягивании, тонкие — за счет молекулярной ориентации. Г. Б.

6328. Об ионной эмиссии стекол. Лендьел, Тилл (Über die Ionenemission des Glases. Lengyel Béla, Till Ferenc), Z. phys. Chem., 1954, **203**, № 5/6, 312—317 (нем.)

Описан метод, позволяющий количественно изучать ионные токи, эмиттируемые твердыми стеклами. Исследована ионная эмиссия натриевых и калиевых стекол в зависимости от относительной молярной доли калия n_K при неизменном составе прочих компонент. Ионный ток оказался достаточно стабильным и не зависящим от анодного напряжения, если оно было больше 170 в. Измерения произведены при т-ре стекол 470° для пяти различных составов $n_K = 0{,}00$; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00. При $n_K = 0{,}5$ обнаружен резко выраженный минимум ионного тока I_i, который оказался более чем на порядок меньше ионного тока чистого натриевого или калиевого стекла. Характерно, что аналогичные результаты получены и для проводимости $\varkappa$ смешанных стекол. При $n_K = 0{,}5$ значение $\varkappa$ также становится минимальным. Величины I_i и $\varkappa$ в зависимости от n_K не только изменяются качественно в одном и том же направлении, но также и примерно в одинаковом колич. соотношении. Такое согласование двух явлений, по мнению авторов, свидетельствует об их взаимной связанности и обусловленности. Д. М.

6329. Разделение газов при течении с непостоянным градиентом скорости. Мюллер (Entmischung von Gasen bei Strömung im nichtkonstanten Geschwindigkeitsgefälle. Müller F. H.), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 1, 46 (нем.)

Наблюдалось разделение смеси водорода и азота при течении в капилляре. Водород накапливался в области с большим градиентом скорости. Указывается на возможность определения общего повышения энтропии как функции разделения из величин, определяющих трение и диффузию газов. Э. Ч.

6330. Изотермический коэффициент Джоуля — Томсона некоторых бинарных газовых смесей. Чарнли, Роулинсон, Саттон, Таунли (The isothermal Joule — Thomson coefficient of some binary gas mixtures. Charnley A., Rowlinson J. S., Sutton J. R., Townley J. R.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1182, 354—358 (англ.)

В интервале т-р 0—45° измерено предельное значение при давлениях, близких к нулю, изотермич. коэфф. Джоуля — Томсона для смесей $CO_2 + N_2O$, $CO_2 + C_2H_4$, $N_2O + C_2H_4$, $N_2O + N_2$. Сопоставление с теоретич. расчетами указывает на лучшее согласие с опытом теорий, считающих молекулы несферическими, по сравнению с теорией сферических молекул. А. А.

6331. Экспериментальное определение коэффициентов диффузии газов через воду, азот и аргон. Смит, Фрисс, Моралес (Experimental determinations of the diffusion coefficients of gases through water: nitrogen and argon. Smith Robert E., Friess Eugenia Tarver, Morales Manuel F.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 4, 382—383 (англ.)

С помощью описанного ранее прибора (Von A. Ringbom, Z. anorgan. und allgem. Chem., 1938, **238**, 94) измерены коэфф. диффузии D азота и аргона через слой воды при 25°. Оказалось $D_{N_2} = (2{,}246 \pm 0{,}106)\cdot10^{-5}$ см²/сек, $D_{Ar} = (1{,}463 \pm 0{,}138)\cdot10^{-5}$ см²/сек. При обработке эксперим. данных использовалось ур-ние Стефана. И. Г.

6332 Д. Некоторые автомодельные струйные движения вязкой несжимаемой жидкости. Кашкаров В. П. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Казахск. ун-т, Алма-Ата, 1955

См. также: Термодинамика 6350, 6355, 6359. Межмолек. взаимодействие 6167, 6178

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

6333. Устройство радиохимической лаборатории. 2.— (Setting up a radiochemical laboratory: 2.—), Manufact. Chemist, 1953, **24**, № 6, 243—244 (англ.)

Рассмотрены защита от γ-излучения, классификация и оборудование радиохим. лабораторий. Сообщение 1 см. РЖХим, 1953, 8176. В. Л.

6334. Аналитическая радиохимия. Рейнолдс (Analytical radiochemistry. Reynolds S. A.),

Rec. Chem. Progr., 1955, 16, № 2, 99—119 (англ.) Обзор. Библ. 25 назв. В. Ш.

6335. Тритий — новый изотоп. Тауск (Tritium, een moderne isotoop. Tausk H. J.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 34, 593—598 (голл.; резюме англ.) Обзор. Библ. 56 назв. В. Ш.

6336. Получение радиоактивных органических соединений при помощи тритонов отдачи. Волфганг, Роуленд, Тертон (Production of radioactive organic compounds with recoil tritons. Wolfgang Richard, Rowland F. S., Turton C. Nigel), Science, 1955, 121, № 3151, 715—717 (англ.)

Для введения в глюкозу атомов трития, получающихся по р-ции $Li^6(n, \alpha)H^3$ и характеризующихся пробегом ~5 *мг/см²* в органич. в-вах (ОВ), применено облучение на поверхности в 200 *см²* 160 *г* смеси глюкозы с Li_2CO_3 (1:1) (размеры частиц ~1 μ) потоком тепловых нейтронов ($6 \cdot 10^3$/*см²сек*) в течение 65 час. Глюкозу отделяют от Li_2CO_3, от примесей, образовавшихся в результате облучения, и от лабильных атомов трития путем экстракции горячей водой, хроматографич. очистки и 5-кратной перекристаллизации в виде пентаацетата из смеси $CH_3OH + H_2O$. Очищ. продукт обладал уд. активностью 3 *μкюри/г*. При облучении смеси $C_6H_5COOH + Li_2SO_4$ 25% образовавшихся тритонов внедрились в фенильное ядро к-ты и ее уд. активность достигла 96 *μкюри/г*. Предложенный метод введения тритонов отдачи в ОВ может быть использован и в других гетерог. системах, напр. в эмульсиях. Недостатки метода: разложение ОВ под действием излучения, ограничивающее их максимально достижимую уд. активность, неопределенность расположения радиоактивных атомов в молекуле и трудности очистки ОВ от образующихся под действием излучения радиоактивных соединений, химически близких к исходным ОВ. Б. К.

6337. Приготовление металлических мишеней из изотопов щелочных и щелочноземельных металлов путем испарения их соединений. Рандалл, Смит (Preparation of metallic isotopic targets of the alkali and alkaline earth metals by evaporation of their compounds. Randall D. H., Smith M. L.), Nature, 1955, 175, № 4467, 1041—1042 (англ.)

Описанный ранее способ приготовления Mg-мишеней (Russell L. N. и др., Rev. Sci. Instr., 1952, 23, 764) распространен на другие щел.-зем., а также щел. металлы. Окись (карбонат) соответствующего изотопа, помещенная на пластинку из Ta, восстанавливается металлич. Ta при нагревании в высоком вакууме. Восстановленный металл испаряется, и при помощи охлаждающего устройства более 50% металла осаждается на подложку. Были получены мишени толщиной от нескольких γ/*см²* до 1 *мг/см²*. А. Г.

6338. Дозиметрия радиоактивных излучений с помощью вспышечных фосфоров. Антонов-Романовский В. В., Кеприм-Маркус И. Б., Порошина М. С., Трапезникова З. А., Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания Отд. физ.-матем. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 342—361 (резюме англ.)

Разрабатывалась методика дозиметрии γ-излучения по яркости вспышки свечения фосфора, возбужденного γ-излучением, под действием ИК-света. Для исследования возможности использования в целях дозиметрии были взяты вспышечные фосфоры (ВФ) ZnS-Cu, Pb; SrS-Ce, Sm; SrS-Eu, Sm (Антонов-Романовский В. В. и др., Ж. эксперим. и теор физики, 1947, 17, 949; 1951, 21, 269; Изв. АН СССР, сер. физ., 1949, 13, 75). Показано, что, по сравнению с другими ВФ, SrS-Eu, Sm, выбранный для дозиметрии, обладает наибольшей чувствительностью к γ-излучению и отличается особенно глубокими уровнями захвата; при т-рах до 40° он достаточно хорошо сохраняет запасенную световую сумму. На основании анализа хода кривых спада яркости вспышки от времени хранения ВФ при различных т-рах (0; 20; 40 и 60°) авторы пришли к заключению, что величина вспышки в значительной степени зависит от температурного перераспределения электронов по различным уровням захвата, которое приводит к изменению яркости вспышки вследствие различной чувствительности к ИК-свету электронов, локализованных на различных уровнях. Сконструирован дозиметр индивидуального люминесцентного контроля (ИЛК), содержащий таблетку из спрессованного порошка SrS-Eu, Sm (диам. 16 *мм*, толщина 1,5 *мм*), запаянную в стеклянную оболочку и упакованную в алюминиевую коробочку. Вес дозиметра ~40 *г*. Дозиметр регистрирует дозы γ-излучения в диапазоне 0,005—1000 *р*. Для выравнивания чувствительности к излучению различного спектрального состава дозиметр на время рабочего облучения помещается в фильтр-коробочку, имеющую слой Pb, толщиной 1,3 *мм*. Регистрирующая аппаратура ИЛК состоит из фотометра и радиотехнич. блока. Измерение дозы занимает ~0,5 мин., для доз >0,5 *р* возможны повторные снятия показаний (2—3 раза). Высвечивание дозиметра производится в термостате при ~300° в течение 1,5—2 часов. Дозиметр постоянно готов к действию. Точность метода ± 15%. Предложенный метод применим и для дозиметрии β-излучения, а также для дозиметрии потока тепловых нейтронов при применении фильтр-коробочек, содержащих дополнительный слой Cd. Возможна одновременная регистрация смешанных доз γ-излучения и потоков тепловых нейтронов. А. Г.

6339. Метод определения трития в воде, обогащенной тритием. Уинг, Джонстон (Method for counting tritium in tritiated water. Wing James, Johnston W. H.), Science, 1955, 121, № 3149, 674—675 (англ.)

Описан метод определения THO, содержащейся в H_2O, путем перевода H_2O в C_2H_2 при помощи CaC_2 с последующим измерением активности Г.— М.-счетчиком, наполненным полученным C_2H_2 с добавлением Ar, что дает самогасящую смесь. В сосуд, содержавший большой избыток технич. CaC_2, после откачки вводили отмеренный объем воды, содержащей T, и встряхивали в течение нескольких минут. Образовавшийся C_2H_2 направляли непосредственно в эвакуированный счетчик, в котором точно измеряли давление C_2H_2, после чего добавляли небольшое кол-во Ar и производили измерение активности. Парц. давления C_2H_2 и Ar составляли соответственно (в *мм* рт. ст.) 48—59 и ~110. Фон измеряли путем повторения определения с H_2O, не содержащей T, или с обычным C_2H_2. Масс-спектрометрич. анализ C_2H_2, полученного разложением H_2O, указывал на наличие большого кол-ва примесей, однако последние не ухудшали плато счетчика и не влияли на эффективность счета. Результаты определения активности стандартного образца H_2O, обогащенной THO, хорошо воспроизводятся. Распределение T между C_2H_2 и $Ca(OH)_2$, образующимся при р-ции CaC_2 с водой, определялось путем сравнения уд. активностей C_2H_2 и H_2, полученных при анализе стандартного образца H_2O, обогащенной THO, описанным методом и методом перевода H_2O в H_2 (РЖХим, 1954, 50237), в котором участвует весь H_2. Доля T, содержащегося в C_2H_2, равна 0,53±0,01. А. Г.

6340. Определение радиоактивных изотопов стронция и бария в воде. Хан, Страуб (Determination of radioactive strontium and barium in water. Hahn Richard B., Straub Conrad P.), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, 47, № 4, 335—340 (англ.)

Описан метод определения малых кол-в радиоактивных Sr (~$4 \cdot 10^{-8}$ *μкюри/мл*) и Ba (~ 10^{-7} *μкюри/мл*),

содержащихся в воде, с точностью ~10% путем осаждения в виде $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ и $BaCl_2 \cdot H_2O$ с последующим измерением активности осадков. К пробе воды (4 *л*) добавляли по 20 *мг* Ba^{2+} и Sr^{2+} (в качестве носителей), 50 *мл* 15 *М* NH_4OH и из кипящего р-ра производили осаждение 50 *мл* 1 *М* Na_2CO_3. В течение 1 часа поддерживали т-ру 90—95° и через 1—3 часа отделяли осадок путем центрифугирования. Mg^{2+}, Al^{3+} и Fe^{3+} при содержании в кол-ве до 100 *мг* не препятствуют определению. При содержании в пробе >25 *мг* Ca^{2+} осадок карбонатов растворяли в ~2 *мл* 15 *М* HNO_3, осаждали 25 *мл* дымящей HNO_3 и удаляли осадок нитратов путем центрифугирования. Ca^{2+} из осадка нитратов удаляли промывкой безводн. ацетоном. Fe^{3+} удаляли осаждением в виде $Fe(OH)_3$. Оставшийся р-р нейтрализовали 6 *М* HNO_3, добавляли 1 *мл* 6 *М* CH_3COOH и 2 *мл* 6 *М* CH_3COONH_4, затем нагревали до кипения, добавляли 1 *мл* 1,5 *М* Na_2CrO_4 и центрифугировали. К р-ру, декантированному с осадка $BaCrO_4$, добавляли 2 *мл* 15 *М* NH_4OH, нагревали до кипения и осаждали Sr^{2+} 5 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$. Осадок промывали водой, 95%-ным спиртом и эфиром и сушили при 95—100° 5 мин. Осадок $BaCrO_4$ промывали горячей водой, растворяли в 2 *мл* 6 *М* HCl при нагревании и из охлажд. р-ра осаждали $BaCl_2$ добавлением 15 *мл* смеси конц. HCl (500 *мл*) и эфира (100 *мл*). Осадок $BaCl_2$ растворяли в 1 *мл* воды и переосаждали, после чего промывали абс. спиртом и эфиром и сушили при 80—90° 5 мин.

А. Г.

6341. Некоторые практические следствия реакций изотопного обмена. Амфлетт (Some practical consequences of isotopic exchange. Amphlett C. B.), Chem. Prod., 1955, **18**, № 5, 173—176 (англ.)

Обзор, посвященный применению р-ций изотопного обмена для научных исследований. Библ. 23 назв.

А. Г

6342 К. Радиохимические методы в микрохимии. Брода, Шёнфельд. Измерение радиоактивных излучений в микрохимии. Бернерт, Карлик, Линтнер. Фотографические методы в радиохимии. Лауда (Применение радиоактивности в микрохимии. Справочник микрохимических методов 2.) (Radiochemische Methoden der Mikrochemie. Broda E., Schönfeld T.; Messung radioaktiver Strahlen in der Mikrochemie. Bernert T., Karlik B., Lintner K.; Photographische Methoden in der Radiochemie. Lauda H. (Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie. Handbuch der mikrochemischen Methoden. 2), Wien, Springer, 1955, 423 S.) (нем.)

См. также: Получение 6499, 6500, Радиоактивн. св-ва 6045, 6046, 6049, 6051, 6052, 6054—6056, 6074. Введение в молекулу 6966, 6949. Изотопные эффекты 6087, 6149, 6151, 6413. Изотопный обмен 6400, 6416—6418, 6617. Измерение активности 7199, 7200, 7221. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 6414, 6419, 6443, 6467, 6488, 6618, 6685, 6688, 6900, 8085; в физич. процессах 6486, 6518; в биохимии 1997Бх—2005 Бх, 2091Бх, 2113Бх, 2119Бх, 2159Бх, 2172Бх, 2189 Бх, 2207Бх, 2209Бх, 2285Бх, 2288Бх, 2293Бх, 2318Бх, 2359 Бх, 2361Бх, 2370Бх, 2419Бх, 2424Бх, 2425Бх, 2433 Бх, 2448Бх, 2458Бх, 2459Бх, 2463Бх, 2464Бх, 2470Бх, 2471 Бх, 2477Бх, 2478Бх, 2480Бх, 2481Бх, 2541Бх, 2552Бх, 2568Бх, 2571Бх, 2580Бх, 2582Бх, 2584Бх, 2595—2597Бх, 2604Бх, 2616Ах, 2632Бх, 2636Бх, 2649Бх, 2666—2668Бх, 2670Бх, 2679Бх, 2696Бх, 2703Бх, 2709Бх, 2716Бх, 2721Бх, 2738Бх, 2739Бх, 2900Бх, 2897 — 2906Бх; в промышленности 7378, 8674, 8729; в аналитич. химии 7064; в геохимии 6633—6635, 6641. Др. вопр. 5971, 6072, 6073, 6111, 6164, 8874, 8911

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

6343. Третье начало термодинамики и статистическая механика. Цицейка (Principiul al treilea al termodinamicii şi mecanica statistică. Ţiţeica Şerban), Studii şi cercetări fiz., 1953, **4**, № 1—2, 7—14 (рум.; резюме русс., франц.)

Рассматривается связь между третьим началом термодинамики и классич. статистич. механикой. Автор приходит к выводу, что классич. статистич. механика, основанная на непрерывном распределении энергии, не совместима с третьим началом термодинамики. Для совместимой с этим началом статистич. физики существование основного уровня с конечным статистич. весом является необходимым и достаточным условием.

О. Г.

6344. Функции распределения *N* частиц. Фриш (*N*-particle distribution functions. Frisch H. L.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 10, 1713—1717 (англ.)

Вводятся производящие функции, зависящие от параметра λ и переходящие при $\lambda = 1$ в функции распределения. С помощью специально подобранных ур-ний для производящих функций показано, что функции распределения q частиц в системе из N частиц $f_q = f_q^{(N-q)}$ можно приближенно находить из ур-ний $df_q^{(0)}/dt = 0$, $df_q^{(j)}/dt = S_{q+1} f_{q+1}^{(j-1)}$, ..., $j = 1,2,...$ Здесь $f_q^{(j)}$ соответствует приближению, при котором функция распределения q частиц получается при пренебрежении взаимодействиями более чем $q+j$ частиц, а S_{q+1} — дифференциальный оператор, входящий в ур-ния Борна — Грина $df_q/dt = S_{q+1} f_{q+1}$ [Born M., Green H. S., Proc. Roy. Soc. (London), 1947, **A 188**, 10]. Полученные ур-ния используются для обобщения ф-лы Больцмана на случай тройных столкновений и для нахождения функции распределения равновесных систем жидкостей в первом приближении. См. также Боголюбов Н. Н., J. Phys. U. S. S. R., 1946, **10**, 257, 265.

Г. З.

6345. Квантовомеханическая статистическая сумма. Честер (The quantum-mechanical partition function. Chester G. V.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 4, 606—611 (англ.)

Излагается простой метод разложения квантовомехан. статистич. суммы по степеням потенциала взаимодействия между частицами системы. Полученное разложение справедливо для любой статистики частиц, чем оно выгодно отличается от полученных ранее. Вычисление проведено до конца, что позволяет удобно применять полученный ряд и исследовать его сходимость. В отличие от разложения по степеням постоянной Планка h, сходящегося лишь при достаточно высоких т-рах, полученное автором разложение сходится и для низких т-р. При этом предполагается несингулярность потенциала взаимодействия. Рассматриваются также некоторые виды сингулярности. Статистич. сумма $Z = Sp \exp(-\beta H)$ ($H = H_0 + gV$, $\beta = 1/kT$) разлагается в ряд Тейлора по степеням g (gV — потенциал взаимодействия): $\exp(-\beta H) = \Sigma_{n=0}^{\infty} (g^n/n!) \Sigma_{\nu=0}^{\infty} [(-1)^\nu \beta^\nu/\nu!] \times \times [D^n H^\nu]_{g=0}$, $D = \partial/\partial g$. Из соотношения $[D^n H^\nu]_{g=0} = (n-1)!\,\nu! \Sigma_{\nu_k} H_0^{\nu_1} V H_0^{\nu_2} \ldots H_0^{\nu_n} V$, где $\Sigma_{k=1}^{n} \nu_k = \nu - n$, после ряда преобразований автор получает: $Z = \Sigma_q \times \exp(-\beta E) + \Sigma_{n=1}^{\infty} g^n Z_n$, $Z_n = -(\beta/n) \Sigma_{(q_j)} V_{q_1 q_2} \ldots \ldots V_{q_n q_1} \Sigma_j \exp(-\beta E_{q_j}) / \Pi_{i \neq j}^{n} (E_{q_j} - E_{q_i})$. Наборы

(q_j), по которым берется сумма, могут содержать одинаковые q_j, так как при обращении в нуль $E_{q_j} - E_{q_i}$ в нуль обращается и числитель, и результат конечен. Матричные элементы $V_{q_i q_j}$ вычисляются с помощью волновых функций свободных частиц. Р. Ф.

6346. Теплоемкость элементов в связи с периодическим законом Д. И. Менделеева. Овчинникова Е. Н., Сб. хим. фак. Одесск. ун-та, 1954, 4, 43—48

Показана периодичность атомной теплоемкости твердых элементов при одинаковых значениях $T/T_{пл}$ и периодичность теплоемкостей, отнесенных к равным объемам при одинаковой т-ре. Л. Р.

6347. Низкотемпературная теплоемкость слоистых решеток. Дворкин, Сасмор (Low temperature specific heats of layered lattices. Dworkin A. S., Sasmor D. J.), J. Tennessee Acad. Sci., 1955, **30**, № 1, 32—35 (англ.)

Краткий обзор эксперим. и теоретич. работ по теплоемкости анизотропных в-в при низких т-рах. Библ. 15 назв. В. К.

6348. О закономерностях для термодинамических свойств органических соединений в жидкой фазе. Маслов П. Г., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 718—722

Для расчета в гомологич. рядах стандартных теплот образования (H_1), теплот сгорания (H_2), энтропий (S_1) и энтропий испарения (S_2) предложено уравнение вида $G = a + bz$ (1), где G — соответствующее свойство, z — число CH_2-групп и a и b — коэфф., второй из которых при данной т-ре постоянен, т. е. не зависит от вида ряда. Приведены значения a и b для жидких *н*-алкенов (H_1, H_2, S_1, S_2), жидких *н*-спиртов (H_1), жидких *н*-алканов (S_1, S_2) и газообразных *н*-алканов и *н*-алкенов (S_1). Ур-ние (1) рассматривается как следствие предложенного ранее [см., напр., РЖХим, 1953, 8184, 8185; 1954, 10255, 10256, 17794] соотношения при $z \geqslant 3$. М. К.

6349. Расчет энтропии галоидных соединений одновалентных металлов. Дрозин Н. Н., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 788—790

Для вычисления энтропии S одновалентных ионов предлагается считать отношение S двух ионов равным отношению логарифмов суммы произведений из главных квантовых чисел на кол-во электронов с данным квантовым числом. При расчете значение S_{K^+} принято согласно А. Ф. Капустинскому и К. Б. Яцимирскому (Ж. физ. химии, 1948, 22, 1271) равным 10 энтр. ед. Вычисленное автором значение S_{Li^+} признано недостоверным, как и величина S_{Au^+}, найденная Латимером (Latimer, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1480). Рекомендованы значения S для 14 ионов, которые являются среднеарифметич. из значений, рассчитанных автором, Латимером, Капустинским и Яцимирским. По этим данным вычислены S^0_{298} для 21 галоидных солей; для 18 из них расхождение менее 1 энтр. ед. Указано, что значения S^0_{298}, рекомендованные Латимером, для 27 в-в из 205 значительно отличаются от экспериментальных. М. К.

6350. Термодинамические функции элементов и соединений. II. Корреляция стандартных энтропий твердых и газообразных неорганических соединений. Теркдоган (Thermodynamic functions of elements and compounds. II. Correlation of standard entropies of solid and gaseous inorganic compounds. Turkdogan E. T.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 2, 101—104 (англ.)

Для определения стандартной энтропии S°_{298} твердых и газообразных неорганич. соединений предложены графики взаимосвязи S°_{298} двух классов соединений, на которых точки ложатся на плавные кривые (проходящие через начало координат). Метод иллюстрируется построенными по справочным данным графиками: хлориды—бромиды, хлориды — иодиды и окислы — сульфиды и для S°_{298}, отнесенной к 1 *экв*, — на графиках хлориды — окислы и окислы — силикаты. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 42558. М. К.

6351. Термодинамические функции силана. Олтшуллер (Thermodynamic functions for silane. Altshuller Aubrey P.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 761 (англ.)

На основании литературных данных и предположения о том, что молекула является жестким ротатором и гармонич. осциллятором, вычислены и табулированы значения C°_p, $(H^\circ - H^\circ_0)/T$, $-(F^\circ - H^\circ_0)/T$ и S° силана в состоянии идеального газа при 200; 250; 298,16 и 400—1500°K (через каждые 100°) с вероятной погрешностью порядка $\pm$ 0,1 *кал/град·моль*; $(C^\circ_p)_{298,16} = 10{,}22$ *кал/град·моль*; $S^\circ_{298.16} = 48{,}88$ энтр. ед. Значение S° в точке кипения (161,5° K) равно $43{,}4 \pm 0{,}1$ энтр. ед., что находится в хорошем соответствии с калориметрич. величиной $43{,}2 \pm 0{,}2$ энтр. ед. М. К.

6352. Расчет термодинамических свойств фтористого карбонила. Кришнамачари (The calculated thermodynamic properties of carbonyl fluoride. Krishnamachari S. L. N. G.), Current Sci., 1954, **23**, № 12, 397 (англ.)

В приближении гармонич. осциллятора и жесткого ротатора рассчитаны термодинамич. функции в интервале 100—1000° K. Использованы опубликованные ранее собственные частоты (Nielsen A. H., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 98) и моменты инерции (Nielsen A. H. и др., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 596). Т. Р.

6353. К определению термических функций состояния вблизи критической точки. Бенцлер (Beitrag zur Ermittlung thermischer Zustandsgrößen in der Nähe des kritischen Punktes. Benzler H.), Allgem. Wärmetechnik, 1954, **5**, № 10/11, 222—225 (нем.)

Рассматривается расчет термич. функций состояния в области крит. точки по экспериментально найденным значениям теплоемкости. Для расчета более удобно и надежно пользоваться опытными данными по теплоемкости при постоянном объеме, чем при постоянном давлении. Н. К.

6354. Термодинамические функции хлорфторметанов. Олбрайт, Гейлгар, Иннес (Thermodynamic functions of the chlorofluoromethanes. Albright L. F., Galegar W. C., Innes K. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6017—6019 (англ.)

Вычислены и табулированы значения C°_p, $(H^\circ - H^\circ_0)/T$, $-(Z^\circ - H^\circ_0)/T$, S° в пределах 100—1000°K для CCl_4, CCl_3F, CCl_2F_2, $CClF_3$ и CF_4. Расчет произведен в предположении, что модель является жестким ротатором и гармонич. осциллятором. Введены и табулированы составляющие в C°_p, обусловленные ангармоничностью (поправки приблизительные ввиду неполноты данных по теплоемкостям и константам ангармоничности). В. Ф.

6355. Теплоемкость и энтропия янтарнокислого натрия. Стрелков И. И., Ганенко В. Е., Алапина А. В., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 3, 291—295

В интервале 69,77—300,43° K с погрешностью $< 0{,}5\%$ измерена теплоемкость безводного янтарнокислого натрия (примесей меньше 0,5%). Приведены описание адиа-

батного калориметра и методика измерения. Для экстраполяции к абсолютному нулю применено ур-ние $C_p = 2D(201/T) + 4E(295/T) + 2E(688/T)$, которое в интервале 70—120°К дает отклонение от опытных данных не больше 0,5%, а в интервале 120—300°К — 1,5%. Вычислено $S_{298} = 50{,}6 \pm 2{,}0$ энтр. ед. Величина $(C_p/S_{298}) = 1{,}22$ удовлетворяет соотношению, найденному ранее (Стрелков Н. Н., Укр. хим. ж., 1936, 11, 32). М. К.

6356. Теплоемкости кристаллических алюминатов кальция и магния при низких температурах и их энтропии при 298,16° К. Кинг (Heat capacities at low temperatures and entropies at 298,16° K of crystalline calcium and magnesium aluminates. King E. G.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 3, 218—219 (англ.)

Измерены теплоемкости $3CaO \cdot Al_2O_3$ (I), $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (II), $CaO \cdot Al_2O_3$ (III), $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (IV) и $MgO \cdot Al_2O_3$ (V) в интервале 51—298°К. Препараты готовились прокаливанием (1400—1500° С, в течение нескольких десятков часов) предварительно спрессованной смеси из стехиометрич. кол-в окиси алюминия и карбоната кальция (для получения V бралась окись магния). Проведенные анализы показали отсутствие в продуктах р-ции избытка одного из окислов; рентгенографич. исследование препаратов показало, что структуры алюминатов совпадают с литературными данными. Аппаратура и методика измерения описаны ранее (Kelley K. K. и др., U. S. Bur., Mines Tech. Paper, 1946, 686). Кривые зависимости C_p от т-ры имеют нормальный ход и описываются соотношениями для I $D(165/T) + 4E(294/T) + 5E(642/T) + E(1280/T)$ (0,8%); III $D(211/T) + 2E(326/T) + 3E(743/T) + E(1425/T)$ (0,9%); IV $D(181/T) + 4E(337/T) + 4E(715/T) + 3E(1249/T)$ (0,9%); V $D(397/T) + 2E(527/T) + 2E(667/T) + 2E(1040/T)$ (1,1%). Величины энтропий S°_{51} от 0 до 51,00°К, за исключением II, вычислялись экстраполяцией опытных данных по Дебаю и Эйнштейну. Ввиду очень большой теплоемкости II для экстраполяции энтропии до абсолютного нуля был использован метод, описанный ранее (Kelly K.K., Parks G. S., Huffman H. M., J. Phys. Chem., 1929, 33, 1802). Значения S°_{51}, $S^\circ_{298,16}$ и $\Delta S^\circ_{298,16}$ (из соответствующих окислов) равны: I 2,77; 49,1 ± 0,3; 8,4 ± 0,7; II 13,6; 249,7 ± 1,5; 50,6 ± 2,9; III 1,60; 27,3 ± 0,2; 5,6 ± 0,3; IV 2,17; 42,5 ± 0,3; 8,7 ± 0,4; V 0,32; 19,26 ± 0,10; 0,6 ± 0,2. Значения $\Delta S^\circ_{298,16}$ для алюминатов кальция необыкновенно высоки по сравнению с другими межокисными соединениями, хотя аналогичный эффект, правда в меньшей степени, обнаружен у ферритов кальция (РЖХим, 1955, 31198). Т. Р.

6357. Энтальпии алюминатов кальция и магния при высоких температурах. Боннексон (High temperature heat contents of aluminates of calcium and magnesium. Bonnickson K. R.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 3, 220—221 (англ.)

Измерены энтальпии (погрешность ±0,2%) $3CaO \times Al_2O_3$ (I), $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (II), $CaO \cdot Al_2O_3$ (III), $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (IV) и $MgO \cdot Al_2O_3$ (V) в интервале т-р 298—1808°К. В-ва брались те же, что в опытах Кинга (реф. 6356); примеси ≤0,5%. Аппаратура и методика измерения описаны ранее (Kelley K. K и др., U. S. Bur Mines Tech. Paper, 1946, 686). Образцы помещались в платино-родиевые капсули, энтальпия которых определялась отдельными опытами. Фазовых переходов, за исключением II, обнаружено не было. У II найден скачок теплоемкости при 1310°К (от 391 до 357,5 *кал/моль·град*). На основании найденных величин с учетом данных Кинга (реф. 6356) по теплоемкостям этих в-в при 298,16°К по методу Шомейта (Shomate C. H., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 927) подобраны ур-ния: I $H_T - H_{298,16} = 62{,}28T + 2{,}29 \cdot 10^{-3}T^2 + 12{,}01 \cdot 10^5 T^{-1} - 22\,801$ (0,5%; 298—1800°К); IIα $H_T - H_{298,16} = 301{,}96T + 32{,}75 \cdot 10^{-3}T^2 + 55{,}30 \cdot 10^5 T^{-1} - 111\,491$ (0,6%; 298—1310°К); IIβ $H_T - H_{298,16} = 228{,}52T + 49{,}22 \cdot 10^{-3}T^2 - 39\,327$ (0,1%; 1310—1700°К); III $H_T - H_{298,16} = 36{,}00T + 2{,}98 \cdot 10^{-3}T^2 + 7{,}96 \cdot 10^5 T^{-1} - 13\,668$ (0,3%; 298—1800°К); IV $H_T - H_{298,16} = 66{,}09T + 2{,}74 \cdot 10^{-3}T^2 + 17{,}80 \cdot 10^5 T^{-1} - 25\,919$ (0,6%; 298—1800°К); V $H_T - H_{298,16} = 36{,}80T + 3{,}20 \cdot 10^{-3}T^2 + 9{,}78 \cdot 10^5 T^{-1} - 14\,537$ (0,2%; 298—1800°К). В интервале 400—1800°К (через каждые 100°) табулированы значения $H_T - H_{298,16}$ и энтропии $S_T - S_{298,16}$. Т. Р.

6358. Теплоемкость и теплота плавления нитрата натрия. Соколов В. А., Шмидт Н. Е., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, 26, 123—131

Дается подробное описание методики измерения истинной теплоемкости $NaNO_3$ (не более 0,1% примесей) в интервале 40—387°С. Приводятся таблицы и график температурного хода C_p; имеется аномалия C_p с острым максимумом при ~273,8°С. Определены т-ра (306,4±0,1°С) и теплота плавления (3596±8 *кал/моль*) $NaNO_3$. Рассчитаны термодинамич. функции H, S и $Z = H - TS$ в интервале 25—861°К (приводится таблица). В. У.

6359. Термодинамические свойства жидкого фреона-113 в широком интервале температур и давлений. Бубушян М. Б., Теплоэнергетика, 1954, № 3, 49—51

С помощью методики А. Е. Шейндлина и С. Г. Шлейфера (РЖХим, 1955, 39653, 39707), усовершенствованной автором, были измерены для жидкого трифтортрихлорэтана (фреон-113): плотность по 6 изобарам от 4,7 до 35 *ата* в интервале т-р 20—204,58° (59 опытных точек; ошибка меньше 0,2%, в крит. области — до 0,26%) и теплоемкость C_p по 7 изобарам от 4,7 до 35 *ата* в интервале т-р от —20 до 207,32° (74 точки; ошибка измерений меньше 3,3%, в крит. области 4,8%). По эксперим. данным вычислены энтальпия и энтропия в указанном интервале т-ры и давления. Экстраполяцией найдены плотность, теплоемкость, энтропия и энтальпия на кривой насыщения. М. К.

6360. Свободная энергия образования из элементов твердых безводных сульфита и гидросульфида натрия. Ландия Н. А., Тр. Груз. политехн. ин-та, 1953, № 28, 43—49 (резюме груз.)

По литературным данным вычислено изменение свободной энергии при образовании из простых в-в твердых Na_2SO_3 (—240 134 *кал/молг*) и NaSH (—52020). Стандартная энтропия NaSH принята равной 19,8±1 энтр. ед. Ю. М.

6361. Теплота гидролиза трехбромистого бора. Скиннер, Смит (The heat of hydrolysis of boron tribromide. Skinner H. A., Smith N. B.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 1, 19—22 (англ.)

Теплота гидролиза BBr_3 определена при 25° в калориметре, описанном авторами ранее (РЖХим, 1954, 23205). BBr_3 растворялся в 10-кратном кол-ве CCl_4 для уменьшения скорости гидролиза, идущего с чистым BBr_3 очень бурно. Теплота смешения BBr_3 и CCl_4 незначительна. Из полученного значения теплоты гидролиза $\Delta H = -81{,}0 \pm 0{,}4$ *ккал/моль* и теплот образования р-ров HBr и H_3BO_3 вычислена теплота образования жидкого BBr_3 $\Delta H^\circ_f(BBr_3) = -57{,}9 \pm 1{,}0$ *ккал/моль*. Из $\Delta H^\circ_f(BBr_3)$ и литературных данных по теплоте испарения BBr_3 (Kelley, U. S. Bur. Mines Bull., 1935, 383) и теплоте сублимации бора (Selected values of chemical thermodynamic propertics. Nat. Bur. Stand., Bull. 1952, 500) найдено среднее значение

энергии связи B — Br в BBr_3, равное 90,2 *ккал/моль*. Приведены и обсуждаются энергии связи бора с другими галоидами, с водородом и группами $-CH_3$, $-OC_2H_5$ и $-N(CH_3)_2$. Т. Р.

6362. Теплоты образования трехфтористого золота и трехфтористого таллия. **Вулф** (The heat of formation of auric and thallic fluorides. Woolf A. A.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4694—4695 (англ.)

Из измеренных в несколько усовершенствованном ранее описанном калориметре (J. Chem. Soc., 1951, 231) теплот гидролиза (*ккал/моль*) AuF_3 (I)—39,4±0,4, $AgAuF_4$ (II) —26,8±0,2 и TlF_3 (III) —8,4 рассчитаны стандартные теплоты образования (*ккал/моль*): I —83,3, II —149,4 и III —136,9, а также теплота диссоциации II: $AgAuF_4 = AgF + AuF_3$, 17,6. Отмечено, что применявшиеся образцы II, возможно вследствие неизбежного сольволиза, содержали незначительные примеси (анализом определено $AgAuF_4/Au = 1{,}965 \pm 0{,}004$ вместо рассчитанного 1,933). И. Л.

6363. К вопросу о теплоте образования карбонила никеля. **Смагина Е. И., Ормонт Б. Ф.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 2, 224—230

В связи с работами одного из авторов по термодинамич. свойствам карбонилов (Ормонт Б. Ф., Acta physicochim. URSS, 1946, 21, 409 и 413) вновь определена теплота сгорания жидкого $Ni(CO)_4$ (I). Уточнена методика анализа I (Dewar, Jones, J. Chem. Soc., 1904, 85—86, 203) принятием предосторожностей против улетучивания I в ходе анализа. Сожжение I проводилось в запаянной ампуле. Рентгеновский фазовый анализ продуктов сгорания показал, что они содержат только фазы NiO и β-Ni. Особой пробой показано, что соотношение O: Ni в фазе NiO в бомбе после опыта весьма близко к стехиометрическому. Поэтому соотношение NiO и Ni в продуктах сгорания рассчитывалось просто по результатам анализа. Из полученных данных определена теплота образования I из β-Ni и CO: $\Delta H^\circ_{298} = -47{,}3 \pm 1$ *ккал/моль*. Точность результата ограничивается остающейся неопределенностью в соотношении O : Ni в фазе NiO, а следовательно, и в количественном фазовом составе продуктов сгорания. И. Л.

6364. Теплота образования дисиликата натрия. **Стивенс, Теркдоган** (Heat of formation of sodium di-silicate. Stevens C. G., Turkdogan E. T.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 3, 356—360 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1955, 5276) определены теплоты растворения $Na_2Si_2O_5$ (I), Na_2O (II) и α-кварца в 10 н. HF при 25°. Чистота образцов контролировалась рентгенографически и хим. анализом. По мнению авторов, при измельчении α-кварца происходило частичное его превращение в аморфный кремнезем. Кол-во α-кварца, подвергшегося превращению, определялось по изменению плотности в-ва в результате измельчения. Для вычисления теплоты растворения в опытные данные вносилась поправка, основанная на измерениях теплот растворения различных модификаций SiO_2 (King, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 656; Humphrey, King, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2041), сочетание которых дает величину теплоты превращения α-кварца в аморфный кремнезем $\Delta H_{298} = 2120 \pm 90$ *кал/моль*. Авторы считают известные из литературы значения теплот растворения α-кварца в плавиковой к-те завышенными, поскольку при их вычислении не учитывался эффект измельчения образцов. Сочетанием данных по теплотам растворения I, II и α-кварца получено для теплоты образования I из окислов значение $\Delta H_{298} = -53\,250 \pm 320$ *кал/моль*. Вместе с теплотами образования II (Rossini и др., Selected values of chemical thermodynamic properties, U. S. Nat. Bur. Stand. Circ. 1952, 500) и α-кварца (Humphrey, King, J. Amer Chem. Soc., 1952, 74, 2041) это дает для теплоты образования I из элементов значение $\Delta H_{298} = -573\,170 \pm 650$ *кал/моль*. И. Л.

6365. Теплоты сгорания и образования некоторых спиртов, фенолов и кетонов. **Паркс, Манчестер, Вон** (Heats of combustion and formation of some alcohols, phenols, and ketones. Parks George S., Manchester Kenneth E., Vaughan Leland M.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 12, 2089—2090 (англ.)

Определены стандартные теплоты сгорания (ΔH^0_c) (ошибка меньше 0,04%) и вычислены теплоты образования из простых в-в ($\Delta H^0_{обр}$) при 25°. Методика измерения описана ранее (Richardson J. W., Parks G. S., J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 3543). $\Delta H^0_{обр}$ для бензилового спирта (жидк.), дифенилкарбинола (тв.), трифенилкарбинола (тв.), фенола (тв.), гидрохинона (тв.), бензилметилкетона (жидк.), диацетила (жидк.), бензохинона (тв.), дибензоилэтилена (тв.) и дибензоилэтана (тв.) соответственно равны: 38,49, 25,16, 0,80, 38,90, 86,75, 38,96, 87,60, 44,10, 27,55 и 61,24 *ккал/моль*. Т. Р.

6366. Новый калориметр для определения теплот реакций при высоких температурах. Теплоты образования жидких свинцово-оловянных сплавов. **Клеппа** (A new high-temperature reaction calorimeter. The heats of mixing of liquid lead-tin alloys. Kleppa O. J.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 2, 175—181 (англ.)

Описан массивный калориметр с изотермич. оболочкой для определения теплот растворения при т-рах до 500°. Постоянство т-ры массивной оболочки достигалось регулированием тока в обмотках печи, а также благодаря системе термически изолированных экранов. Во время опытов измерялась разность т-р оболочки и калориметра с помощью батареи дифференциальных термопар. Калориметр калибровался по работе тока. Р-ция проводилась в графитовом тигле, вставленном в массивное тело калориметра и снабженном устройством для прибавления второго компонента и для перемешивания. Окисление металлов и сплавов предотвращалось током аргона в оболочке; поверхность расплавов защищалась тонким слоем растертого в порошок древесного угля. Автор оценивает точность результатов в ~1%. Верхний температурный предел работы прибора (500°) обусловлен применением в деталях алюминиевых сплавов. Определения теплот образования сплавов Pb — Sn при 350 и 450° показали, что в интервале 350—450° эти теплоты практически не зависят от т-ры. Максим. теплота выделяется при образовании сплава, содержащего 48 ат.% Pb: $\Delta H = 1380$ *дж/моль*. Вычислены первые теплоты растворения Sn в Pb $\bar{L}^\circ_{Sn} = 6200$ *дж/моль* и Pb в Sn $\bar{L}^\circ_{Pb} = 5650$ *дж/моль*. Теплоты образования сплавов Pb — Sn по данным автора на 10—15% превышают значения, полученные в предшествующих работах. И. Л.

6367. Изменение теплоты смешения с температурой. **Чизман, Ладнер** (The variation of the heat of mixing with temperature. Cheesman G. H., Ladner W. R.), Proc. Roy. Soc., 1955, A229, № 1778, 387—395 (англ.)

Описан калориметр для определения температурной зависимости теплоты смешения ΔH жидкостей, подобный описанному ранее (Cheesman G. H., Whitaker A. M. B., Proc. Roy Soc., 1952, A212, 400), допускающий прецизионные (с точностью до ±1 *дж/моль*) измерения малых ΔH для малых кол-в жидкости (5 *мл*) в отсутствие газовой фазы. Измерения производились для примерно эквимолярных смесей бензол —

XUM

толуол, бензол — *n*-ксилол и толуол — *n*-ксилол в области от 5 до 60°. Результаты даны в виде таблиц и графиков. Во всех случаях ΔH убывает почти линейно с ростом т-ры. Абс. величины ΔH отличаются на порядок от вычисленных по ф-ле Гильдебранда. При 24,4° ΔH равно для исследованных систем соответственно ~68, ~172 и ~16 *дж/моль*. В. У.

6368. Вычисление температуры и состава «продуктов горения» смесей жидких H_2 и F_2 с учетом равновесий диссоциации. Цейзе (Berechnung der Temperatur und Zusammensetzung des «Verbrennungsgases» aus flüssigem H_2 und flüssigem F_2 im Dissoziationsgleichgewicht. Zeise H.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 9, 776—782 (нем.)

Дана схема термодинамич. вычисления составов и теоретич. т-р (для отсутствия потерь тепла) продуктов р-ции смесей жидких H_2 и F_2 при разных отношениях реагентов. Даны численные значения для стехиометрич. смеси при давл. от 1 до 60 *атм*. В расчетах приняты энергии диссоциации F_2 и HF, равные 35,39 и 64,22 *ккал/моль*. Результаты вычисления теоретич. т-ры сопоставлены с расчетами и опытными определениями спектральным методом (Wilson R. H., Jr и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5514). Дан критич. обзор спектральных методов измерения высоких т-р газов. И. Р.

6369. Расчет некоторых равновесий с алкенами. Зейл-Лангхаут, Корвезе, Ватерман (The calculation of some equilibria with alkenes. Zijll Langhout W. C. van, Korvezee A. E., Waterman H. I.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 3, 181—196 (англ.)

Рассчитаны равновесия р-ций взаимного превращения 1-алкенов (I), превращения I в *н*-алкилциклогексаны и взаимодействия I с H_2S с образованием *н*-алкантиолов. В основу расчета положено ур-ние $\Delta Z^0_T = A + Z \cdot m + A_m$, где ΔZ^0_T — изобарный потенциал при образовании 1 моля данного углеводорода из простых в-в, A — величина, характерная для данного гомологич. ряда, Z — слагаемое группы CH_2 (независимо от вида ряда), m — число атомов C и A_m — величина, характеризующая отклонение от аддитивности для низших гомологов (равна нулю для высших членов ряда). Расчет произведен в интервале 300—1000°K для $m = 2$—20 при допущении, что реагенты являются идеальными газами. Некоторые результаты вычислений иллюстрированы графиками. М. К.

6370. Способ определения зависимости теплоты парообразования веществ от температуры. Фролов А. Ф., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 585—588

Предложено полуэмпирич. ур-ние зависимости теплоты парообразования от т-ры $\Delta H_{\text{пар}} = (\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к.}} T^n (1 - T/T_{\text{кр}})^{0,392}$, где $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к.}}$ — теплота парообразования при нормальной т-ре кипения, n — коэфф., зависящий от физ.-хим. свойств в-ва. Ур-ние иллюстрируется графиком $\Delta H_{\text{пар}} - T^n [1 - (T/T_{\text{кр}})]^{0,392}$ для 14 в-в, для которых указаны значения n. На основании приведенных в работе данных для воды, аммиака, этилового спирта и *н*-бутана автор заключает, что предлагаемое ур-ние точнее некоторых других. Ю. З.

6371. Давление пара смесей He^3 и He^4. Бхагат, Катти (Vapour pressure of mixtures of He^3 and He^4. Bhagat S. M., Katti P. K.), Sci. and Culture, 1954, **20**, № 1, 43—45; Progr. Theoret. Phys., 1954, **12**, № 3, 380—382 (англ.)

Введена поправка в расчеты для давления пара над жидкой смесью He^3 и He^4, опубликованные ранее (Daunt J. G., Heer C. V., Phys. Rev., 1951, **81**, 447). Эти авторы при вычислении парц. давлений пренебрегли членом pV, т. е. разностью между термодинамич. потенциалом G и свободной энергией F. Используя выражения для G жидкости Бозе ниже и выше т-ры вырождения (Kothari D. S., Singh B. N., Proc. Roy. Soc., 1941, **178**, 135; 1942, **180**, 414) и рассматривая «жидкость» Ферми как больцмановскую жидкость, авторы статьи вывели ф-лы для парц. давлений паров компонент смеси. Для смеси с 20% He^3 вычислено общее давление пара в зависимости от т-ры и сравнено с кривой, полученной Доунтом и Хиром (см. ссылку). Первая кривая лежит выше второй; превышение составляет 20% ~1° K, возрастает до максимума ~50% при 1,7°K (λ — точка смеси) и далее быстро уменьшается до 10% при 3,25° K. Поэтому авторы и считают, что нельзя придавать слишком большого значения совпадению результатов расчета Доунта и Хира с экспериментом (Weinstock и др., Phys. Rev., 1950, **77**, 400). А. Л.

6372. Масс-спектрометрическое исследование продуктов испарения окиси стронция на платине. Биккел, Холройд (Mass spectrometric study of the evaporation products of strontium oxide on platinum. Bickel P. W., Holroyd L. V.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1793—1795 (англ.)

Масс-спектрометрически исследованы продукты, образующиеся при испарении BaO и SrO на платине при т-рах от 1600 до 1800° K. Техника эксперимента описана ранее (Aldrich L. T., J. Appl. Phys., 1951, **21**, 1168). Для BaO результаты точно повторяют данные, полученные в цитированной работе. После нескольких циклов нагревания и охлаждения получают воспроизводимую кривую $\lg Sr^+ = f(T)$ (Sr^+ означает интенсивность ионного потока Sr^+ в произвольных единицах). Кривая состоит из двух прямых с наклонами 60 *ккал/моль* при низких и 138 *ккал/моль* при высоких т-рах. Потенциал появления Sr^+ равен ~5 *в*. Отношение Sr^+: $:SrO^+$ равно от 10 до 100. Это свидетельствует о термич. диссоциации SrO. Первоначальная термич. обработка, повидимому, удаляет адсорбированные примеси. Низкотемпературная часть кривой с малым наклоном соответствует, вероятно, механизму с диффузией в качестве лимитирующей стадии. Этой стадией может быть напр., миграция стронция сквозь лишенный стронция поверхностный слой. Л. Б.

6373. Давление пара некоторых ненасыщенных углеводородов, содержащих шесть атомов углерода. Камминге, Мак-Лафлин (Vapour pressures of some unsaturated hydrocarbons containing six carbon atoms. Cummings G. A., McD., McLaughlin E.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1391—1392 (англ.)

Статическим методом (приведена схема аппарата и его описание) с точностью ±0,2 *мм* измерено давление насыщ. пара гексадиена-1,5 (I) (т. кип. 59,2± ±0,1°/750,8 *мм*, $n_D^{20} = 1,4042$) в интервале 0,04—59,2°, 2,3-диметилбутадиена-1,3 (II) (т. кип. 68,4±0,1°/757,0 *мм*, $n_D^{20} = 1,4391$) в интервале 0,04—68,4° и 2,3-диметилбутена-2 (III) (т. кип. 74,1 ± 0,1° / 781,0 *мм*, $n_D^{20} = 1,4122$) в интервале 12,98— 74,1°. Вычислены постоянные ур-ния Антуана (P *мм*) A, B и C (I 6,6119; 1032 и 217,0; II 7,2017; 1346 и 243,0; III 7,2550; 1430 и 253,7) и мольные теплоты и энтропии испарения (I 6830; 20,5; II 7410; 21,7; III 7340; 21,2). М. К.

6374. Некоторые физико-химические свойства 3,4-диметилфенола. Егер, Бирош, Эрдёш (Některé fysikálně-chemické vlastnosti 3,4-dimethylfenolu. Jäger Lubomír, Biroš Jan, Erdös Emerich), Chem. listy, 1954, **48**, № 12, 1737—1740 (чеш.)

В процессе нагревания 3,4-диметилфенола в кварцевой пробирке, помещенной в масляную баню, была определена т-ра плавления модификации I, равная

65,08±0,03°. Измерения линейной скорости кристаллизации двух модификаций 3,4-диметилфенола в интервале т-р от 15 до 50° показали различие величины и характера зависимости скорости кристаллизации от т-ры для разных модификаций. Давление пара при т-рах от 15 до 35° определялось путем продувания воздуха из калиброванного резервуара через сосуд с диметилфенолом и последующим поглощением паров последнего водой. Зависимость давления пара от т-ры выражена у-нием $\lg p\,(мм) = -A/T + B$, где константы A и B составляли соответственно для модификации I 3895,25 и 12,2310 и 3792,95 и 11,973 для модификации II. Найдена теплота сублимации $\Delta H_{субл} = 17\,820$ *кал/моль* для модификации I и 17 350 *кал/моль* для модификации II. Исследования показали, что 3,4-диметилфенолмоно-тропен. И. Р.

6375. Гелий и область устойчивости твердого состояния. Симон (Helium and the range of stability of the solid state. Simon Franz E.), Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1954, **82**, № 7, 319—330 (англ.)

Обсуждается вопрос о кривой плавления. Имеет место эмпирич. соотношение $p/\alpha = (T_m/T_0)^c - 1$, где T_0 — нормальная т-ра плавления, T_m — т-ра плавления при давлении p. Параметру α приписывается смысл «внутреннего давления»; он оказывается примерно совпадающим по величине с внутренним давлением, вычисляемым как $(\partial U/\partial V)_T$ из ур-ния Ван-дер-Ваальса. Параметр c примерно одинаков для всех в-в, кроме металлов. Из приведенной ф-лы следует, что для получения больших смещений т-ры плавления при достижимых давлениях надо брать в-ва с малым внутренним давлением, т. е. с низкой точкой кипения (или низкой крит. т-рой). Эксперимент подтвердил это предположение: при $p = 5000$ *атм* отношение т-ры плавления к крит. т-ре оказалось тем больше, чем ниже эта крит. т-ра (приводятся данные для He, H_2, Ne, N_2, C_6H_6). Поэтому использование He позволяет изучать свойства в-ва в твердом состоянии при т-рах, в несколько раз превышающих крит., что при достижимых давлениях невозможно для обычных в-в. Из экстраполяции кривой плавления следует, что при комнатной т-ре He должен затвердевать при $p > 10^5$ *атм*. Измерение энтропии твердого и жидкого He вдоль кривой плавления (в интервале 5—25°K) показало, что как энтропии фаз, так и разность их с повышением т-ры линейно возрастают, так что разница между твердым и жидким состояниями увеличивается; это указывает, что не наблюдалось приближения к крит. точке. Из факта возрастания энтропии вдоль кривой плавления делается вывод о невозможности плавления в-ва путем адиабатич. сжатия. Энтропия возрастает вдоль кривой плавления не только для He, но для всех в-в, у которых величина $\gamma = -d\ln\theta/d\ln V = -(\partial \ln T/\partial \ln V)_S$ больше $^2/_3$ (θ — дебаевская т-ра); для реальных кристаллов γ имеет значения между 1,5 и 2,5; значение $^2/_3$ отвечает идеальному газу. Приводятся эксперим. данные, подтверждающие ф-лу Линдемана: $\theta = \text{const}\,(T_m/MV^{2/3})^{1/2}$. См. также РЖХим, 1955, 11284, 11285. В. У.

6376. Теплоемкость системы фенол — вода в критической области. Амирханов Х. И., Гурвич И. Г., Матизен Э. М., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 4, 735—736

Проведены измерения теплоемкости р-ра фенол — вода (34±0,1 вес.% фенола) в крит. области с большей точностью, чем это было сделано авторами ранее (РЖХим, 1955, 15915). При общей точности измерений ±0,005 *кал/г град*, достигнутой благодаря усовершенствованию калориметра и проведению измерений в более строгих адиабатич. условиях, обнаружен скачок теплоемкости, равный 0,04 *кал/г град*. Полученное значение хорошо совпадает с расчетной величиной (РЖХим, 1955, 39724). Результаты измерений свидетельствуют о справедливости основных положений классич. теории крит. явлений. Ю. З.

6377. Некоторые термические свойства 1-моностеарина, 1-ацето-3-стеарина и 1,2-диацето-3-стеарина. Уорд, Викнэр, Сингл тон, Фьюдж (Some thermal properties of 1-monostearin, 1-aceto-3-stearin and 1,2-diaceto-3-stearin. Ward T. L., Vicknair E. J., Singleton W. S., Feuge R. O.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 1, 4—7 (англ.)

Для глицеридов: 1-моностеарина (I), 1-ацето-3-стеарина (II) и 1,2-диацето-3-стеарина (III) определены теплоемкости (C_p в *кал/г град*; ±1%) метастабильных пластичных модификаций (α- и суб-α-формы) (Jackson F. L., Lutton E. S., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4827; РЖХим, 1955, 20669), а также в жидком состоянии в температурном интервале от—73 до 100°. Определены также теплоты плавления α-форм I, II и III. Содержание I, II и III в образцах, оцененное по кривым нагревания и охлаждения, составляло не менее 98—99%. Измерения производились в вакуумном калориметре, описанном ранее (Bailey A. E. и др., Oil and Soap, 1944, **21**, 293). I: суб-α-форма, $C_p = 0{,}4977 + 0{,}00318t$ (—13—40°); т. пл. α-формы 74° и теплота плавления $\Delta H_{пл}$ 39,39 *кал/г*; жидк., $C_p = 0{,}5118 + 0{,}00182t$ (87—100°). II: суб-α-форма- $C_p = 0{,}4471 + 0{,}00133t$ (—73— —1°), α-форма, $C_p = 0{,}4513 + 0{,}00434t$ (—1—27°); т. пл. α-формы 46,7° и $\Delta H_{пл} = 24{,}87$ *кал/г*; жидк., $C_p = 0{,}2290 + 0{,}0068t$ (57—87°). III: суб α-форма, $C_p = 0{,}4315 + 0{,}00104t$ (—73— —3°), α-форма, $C_p = 0{,}4349 + 0{,}00213t$ (—3—33°), т. пл. α-формы 35,1° и $\Delta H_{пл} = 24{,}60$ *кал/г*; жидк. $C_p = 0{,}3790 + 0{,}00195t$ (77—97°). Теплоты переходов суб-α — α-форма количественно определить не удалось. Для II это превращение происходит с выделением тепла, для I и III—с поглощением. Приведены таблицы энтальпий I, II и III в исследованном температурном интервале. И. Л.

6378. Точка плавления моногидрата *d*-битартрата *l*-артеренола. Кларк (The melting point behavior of *l*-arterenol *d*-bitartrate monohydrate. Clarke Robert L.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 11, 681—682 (англ.)

В случае, если кристаллизация моногидрата *d*-битартрата *l*-артеренола (α-аминометил-3,4-диоксибензиловый спирт) не происходит в течение нескольких секунд, интервал кристаллизации расширяется от 102—104° (т-ра кристаллизации моногидрата) до 158—159° (т-ра кристаллизации безводн. соли). Наблюдения под микроскопом показали, что в этом случае одновременно идут процессы разложения моногидрата и образования безводн. соли. Н. Е.

6379. Дифференциальный термический анализ синтетических образцов двуокиси марганца. Прасад, Пател (Differential thermal analysis of synthetic manganese dioxides. Prasad N. S. Krishna, Patel C. C.), J. Indian Inst. Sci., 1954, **A36**, № 1, 25—31 (англ.)

Проведен дифференциальный термич. анализ (кривые нагревания до 1000°) образцов MnO_2 (I), синтезированных различными методами и содержавших от 99,1 до 84,6% I и природного пиролюзита, содержавшего от 88,6 до 75,5% I. Так как термопара Pt — Pt, Rh подвергалась коррозии под действием I и изменяла показания, в полученные дифференциальные кривые вносились поправки, определявшиеся последующим «глухим» опытом, в котором образец I заменялся стан-

дартным в-вом (Al_2O_3). На основании полученных результатов авторы считают дифференциальный термич. анализ удобным методом идентификации различных форм I, а именно: пиролюзиту соответствуют два острых эндотермич. пика при 620° ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$) и 990—1000° ($Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$); первому пику предшествует происходящий в большом интервале т-р экзотермич. эффект, γ-MnO_2 — эндотермич. пики при 560—580° и 950—970°. По характеру дифференциальных кривых авторы относят образцы, полученные электролитич. окислением $MnSO_4$ к γ-MnO_2 (McMurdie H. F., Golovato E. J., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1948, **41**, 589), а образцы, полученные по реакции $MnSO_4$ и $KMnO_4$ (эндотермич. эффекты с максимумами при 120, 530 и 940°), к криптомелану (Cole W. F., Wadsley A. D., Walkley A., Trans. Electrochem. Soc., 1947, **92**, 133). И. Л.

6380. О зависимости между кривой свойства двойной системы и кривой отклонения этого свойства от аддитивности. Аносов В. Я., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 44—48

В работе математически установлено, что между кривой свойства двойной системы и кривой отклонения этого свойства от аддитивности имеют место следующие зависимости. 1) Если свойство аддитивно (прямолинейная зависимость от конц-ии), то кривая отклонения совпадает с осью состава. 2) Знак кривизны у обеих кривых одинаков (автор рассматривает алгебраич. значение отклонения от аддитивности); если свойство больше (меньше) вычисленного по правилу смешения, то это отклонение положительно (отрицательно). 3) Если на первой кривой имеется экстремум, то на второй кривой экстремум имеется для той же конц-ии только в том случае, когда числовые значения рассматриваемого свойства для обоих компонентов равны. 4) Если эти значения не равны, то экстремум на второй кривой отвечает той конц-ии, для которой касательная к кривой свойства параллельна аддитивной прямой. 5) Если на первой кривой имеется точка перегиба, то и на второй кривой при той же конц-ии тоже имеется такая точка и наоборот. 6) Если на первой кривой имеется особая точка (угловая, двойная), то и на второй кривой и при той же конц-ии имеется особая точка того же вида и наоборот. В. А.

6381. Об одном из основных уравнений термодинамики и его применении к открытым системам. Николаев А. В., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1954, **83**, № 4, 305—318

После изложения некоторых термодинамич. зависимостей автор рассматривает изменение изобарного потенциала закрытых и открытых систем (открытая система — система, обменивающаяся в-вом компонентов со средой; в закрытой системе этот обмен отсутствует). В заключение критикуются выводы Д. С. Коржинского (Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1949, **19**; Докл. АН СССР 1949, **14**, № 3; Изв. АН СССР, серия геол., 1949, № 2; 1950, № 3) относительно изменения изобарного потенциала открытых систем при протекающих в них процессах. В. А.

6382. Факторы разделения в фракционных процессах разделения. Каллоу (Separation factors in fractional separation processes. Callow R. J.), Research, 1954, **7**, № 9, Suppl. S49 (англ.)

Установлено, что константа λ в интеграле дифференциального ур-ния фракционной кристаллизации (Doerner H. A., Hoskins W. N., J. Amer. Chem. Soc., 1925, **47**, 662) остается постоянной вплоть до случая, когда выделяемая фракция содержит $\sim^1/_2$ фракционируемого элемента, находившегося в исходном материале. Константа k ур-ния в конечных разностях Уивера (РЖХим, 1955, 31801) остается постоянной лишь постольку, поскольку она приближается к λ, т. е. для небольших степеней фракционирования. Б. К.

6383. К вопросу об обработке кривых ликвидуса бинарных систем. Громаков С. Д., Громакова Л. М., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 745—749

С помощью ур-ния $T = \alpha x^2 + \beta x + T_0$ (1), предложенного С. Д. Громаковым и преобразованного в функцию $y = (T - T_0)/x = \alpha x + \beta$ (2) (T_0 — т-ра плавления компонента, отвечающая началу кривой ликвидуса, T — т-ра начала кристаллизации, отвечающая мольным долям x второго компонента и α и β — коэфф. определенные по опытным данным), обработан большой литературный материал по бинарным системам. Так как при $x \leqslant 0{,}1$ значения y очень чувствительны к погрешности измерения т-р, то ими рекомендуется пренебречь, если они не удовлетворяют ур-нию (2). Если данные эвтектич. систем не удовлетворяют ур-нию (2), то рекомендуют проводить прямую так, чтобы она больше удовлетворяла точкам, расположенным ближе к составу эвтектики. Полученные прямые сведены в графики $z - x$, где $z = y - \beta = \alpha x$ (3); при этом в случае твердых р-ров $\alpha > 0$; в случае систем с эвтектиками $\alpha < 0$. С целью уточнения эксперим. данных повторено изучение систем NaBr — NaCl, NaCl — $BaCl_2$, LiCl — $BaCl_2$, KCl — $BaCl_2$, LiCl — $CaCl_2$, $CaCl_2$ — NaCl; $CaCl_2$ — KCl, $PbCl_2$ — LiCl, $ZnCl_2$ — NaCl, для которых определены т-ры начала и конца кристаллизации; для системы $PbCl_2$ — NaCl измерены т-ры начала кристаллизации. М. К.

6384. Произведение растворимости труднорастворимых солей серебра в растворах электролитов. Талипов Ш. Т., Обельченко П. Ф., Тр. Среднеаз. ун-та, № 55. Хим. науки, 1954, № 7, 77—85

Произведен расчет растворимости труднорастворимых солей серебра, исходя из произведения растворимости. Произведение растворимости труднорастворимых солей серебра остается постоянным лишь до конц-ии ~0,01 *моль/л* посторонних электролитов, резко возрастая при возрастании конц-ии. Ю. М.

6385. Произведение активностей труднорастворимых солей серебра в растворах электролитов. Талипов Ш. Т., Обельченко П. Ф., Тр. Среднеаз. ун-та, № 55. Хим. науки, 1954, № 7, 87—95

Расчеты авторов подтверждают применимость ф-лы второго приближения Дебая и Гюккеля для вычисления коэфф. активности и приводят к постоянству произведений активности ацетата, бората, сульфата и фосфата серебра при всех возможных конц-иях постороннего электролита. Ю. М.

6386. О расчете растворимости труднорастворимых солей. Обельченко П. Ф., Тр. Среднеаз. ун-та, № 55. Хим. науки, 1954, № 7, 111—123

По формуле Дебая и Гюккеля (второе приближение) вычислена растворимость труднорастворимых солей серебра. Приведены формулы для вычисления растворимости труднорастворимых солей серебра в присутствии электролитов, содержащих и не содержащих общие ионы с осадком. Показана возможность вычисления растворимости труднорастворимых солей серебра в электролите любой конц-ии, если известна растворимость ее в чистой воде и в насыщ. р-ре данного электролита. Ю. М.

6387. Вязкость системы натрий — калий. Юинг, Гранд, Миллер (Viscosity of the sodium — potassium system. Ewing C. T., Grand J. A., Miller R. R.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 12, 1086—1088 (англ.)

Исследовалась вязкость чистого Na и K (чистота 100,0%), а также трех их сплавов состава 28,3; 43,3 и 66,9 вес. % K. До 200° для определения вязкости использовался стеклянный вискозиметр типа Оствальда; в интервале т-р 200—700° — капиллярные вискозиметры, изготовленные из Ni (с внутренним

диам. 0,238 и 0,159 *см*, длиной 520 *см*). Полученные данные согласуются (до ±2%) с результатами, полученными (до 350°) методом колебаний [Chiong Y. S., Proc. Roy. Soc. (London), 1936, A157, 267]. Эксперим. данные описываются ур-нием Андраде $\eta v^{1/3} = A \exp(C/vT)$. Для сплава 43,3 вес. % К константы этого ур-ния, определенные методом наименьших квадратов, $C = 722{,}2$ и $A \cdot 10^3 = 1{,}052$. С повышением т-ры вязкость данного сплава уменьшается от 0,549 *спуаз* при 95° до 0,158 *спуаз* при 689°. Ошибка измерений составляет ±2% при т-рах до 200° и достигает ±10% при максим. т-ре исследования. Ю. Д.

6388. **Термическое исследование осадков. Часть I. Осадки оксалатов. Часть II. Осадки гидроокиси алюминия. Эрдеи, Паулик** (Csapadékok termikus vizsgálata. I. Rész. Fémoxalat scapadékok. II. Rész. Alumíniumhidroxid scapadékok. Erdey László, Paulik Ferenc), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, 5, № 4, 461—487 (венг.)

Часть I. Дифференциально-термич. анализом и термогравиметрически исследованы осажденные оксалаты: $BaC_2O_4 \cdot {}^1/_2H_2O$, $SrC_2O_4 \cdot H_2O$, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Разложение наблюдается при более высокой т-ре, если выделяющаяся CO_2 не удаляется током инертного газа (N_2). Описаны аппаратура и метод, которым пользовались авторы.

Часть II. Термогравиметрич. и дифференциально-термографич. исследования указывают, что структура и состав осажденной $Al(OH)_3$ мало зависят от содержания посторонних ионов в исходном р-ре. Скорость выделения $Al(OH)_3$ бывает меньше, если осаждение происходит из разб. и кипящего р-ров; при этом образующиеся осадки приближаются по составу и структуре к гидраргилиту. Гель $Al(OH)_3$ разлагается на Al_2O_3 и $2H_2O$ при ~900°, изменение структуры происходит при 1050°. В. С.

6389. **Физико-химическое исследование системы $AgNO_3$ — HgJ_2 в расплавленном состоянии. Поляков В. Д.**, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, 26, 191—197

Исследованы плотность, электропроводность и вязкость системы $AgNO_3$ — HgJ_2. Изотермы плотности, полученные методом гидростатич. взвешивания при т-рах от 100 до 240°, сильно отклоняются от аддитивной прямой в сторону увеличения; так, на изотерме 220° плотность возросла на 11,7% по сравнению со средней (аддитивной), что можно объяснить перегруппировкой молекул в виду наличия хим. взаимодействия между компонентами. Изотермы электропроводности построены на основании данных, полученных с применением электродов Бильца — Клемма в интервале т-р от 80 до 320°; изотермы имеют сложную кривизну с экстремумами. Минимумы на изотермах электропроводности при 45 и 70 мол.% $AgNO_3$ отвечают максимумам на диаграмме плавкости — комплексным соединениям 1 : 1 и 2 : 1, найденным А. Г. Бергманом (Изв. ИФХА, 1922, 2, № 1, 190). Изотермы вязкости построены на основании данных, полученных в вискозиметре Оствальда. Обнаружены два максимума, подтверждающие образование хим. соединений вышеуказанного состава. Политерма удельной электропроводности HgJ_2 обладает отрицательным температурным коэффициентом. Н. Д.

6390. **Диаграммы фазовых превращений RbCl — $MgCl_2$ и CsCl — $MgCl_2$. Марков Б. Ф., Панченко И. Д.**, Укр. хим. ж., 1954, 20, № 6, 620—625

Исследованы визуально-политермич. методом фазовые диаграммы RbCl— $MgCl_2$ (I), CsCl — $MgCl_2$ (II). В I найдены два конгруэнтно плавящиеся соединения $RbCl \cdot MgCl_2$ (т. пл. 550°) и $MgCl_2 \cdot 2RbCl$ (т. пл. 477°). В II найдено инконгруэнтно плавящееся соединение $CsCl \cdot 3MgCl_2$, а также три конгруэнтно плавящиеся хим. соединения: $MgCl_2 \cdot CsCl$ (т. пл. 610°), $MgCl_2 \cdot 2CsCl$ (т. пл. 545°) и $MgCl_2 \cdot 3CsCl$ (т. пл. 527°). При переходе от KCl к RbCl и CsCl увеличивается кол-во хим. соединений. Сделано предположение о существовании соединения $MgCl_2 \cdot NaCl$ в соответствующей системе. В. Ф.

6391. **Вольфраматный и сульфатный обмен с участием щелочных металлов лития и калия в расплавах двойных систем. Кислова А. И., Посыпайко В. И., Бергман А. Г.**, Ж. физ. химии, 1955, 29, № 2, 359—367

Исследованы визуально-политермич. методом диаграммы ликвидуса четырнадцати двойных систем с участием вольфраматов и метаборатов лития и калия. Из исследованных впервые систем эвтектич. являются (состав в экв.%): 1) Li_2WO_4 (I) — Li_2Cl_2 (II); эвтектич. точка *E* при 490° и 41,5% I; 2) I — Li_2SO_4 (III); *E* при 596° и 68% III; 3) I — Li_2F_2 (IV); *E* при 636° и 34,5% IV; 4) K_2WO_4 (V) — $K_2(BO_2)_2$ (VI); *E* при 808° и 40% VI; 5) V — $K_2(NO_3)_2$ (VII); исследована до 30% V и 514°; *E* при 314° и 11% V; 6) V — K_2Cl_2 (VIII); *E* при 618° и 44,5% VIII; 7) K_2SO_4 (IX) — VI; *E* при 848° и 42,5% IX. Системы, в которых образуются соединения: 8) I — $(LiBO_2)_2$ (X); соединение состава 3 : 2, плавится инконгруэнтно; переходная точка при 710° и 19% X; *E* при 686° и 8% X; 9) V — K_2F_2 (XI); соединение состава 1 : 1, плавится конгруэнтно при 764°; E_1 при 760° и 28% XI; E_2 при 728° и 57,5% XI 10) Li_2SO_4 (XII) — X; соединение состава 3 : 2, плавится конгруэнтно при 724°; E_1 при 737° и 18% X; E_2 при 737° и 31% X; 11) I—V; соединение 1 : 1, плавится конгруэнтно при 626°; E_1 при 560° и 33,5% V, E_2 при 575 и 63,5% V. Системы с твердыми р-рами: 12) I — Li_2CrO_4; кривая ликвидуса имеет *S*-образный вид без минимума, ранее исследовалась (Amadori M., Atti d. Inst. Veneto, 1913, 72, 893); 13) V—VI: *E* при 916 и 35% VI; ограниченные твердые р-ры значительных конц-ий; 14) V — K_2CrO_4; твердые растворы без минимума на кривой плавления. В результате сравнения диаграмм ликвидуса двойных систем вольфраматов лития и калия с их аналогами сульфатного ряда установлено сходство соответствующих систем. Е. Б.

6392. **Исследование растворимости солей в водяном паре высокого давления. Стырикович М. А., Хайбуллин И. Х., Цхвирашвили Д. Г.**, Докл. АН СССР, 1955, 100, № 6, 1123—1126

Исследована растворимость Na_2SO_4 (I), $CaCl_2$ (II), NaCl (III) в водяном паре при $P = 100$—200 *атм*. Насыщение производилось барботированием водяного пара через кипящий водн. р-р соли (для всех солей), а также контактированием перегретого пара с твердой солью — для I и III. Определение II и III в области больших конц-ий производилось объемным анализом на Cl^-, в области малых конц-ий и для I во всех случаях — методом радиоактивных индикаторов. Коэфф. выноса при 180 *атм* для I равен $4{,}5 \cdot 10^{-4}$%, для II — $3{,}8 \cdot 10^{-2}$%. В случае II вынос Cl^- больше выноса Ca^{2+} (в ~2,5 раза) за счет летучести HCl, образующейся при высоких т-рах при гидролизе II. Зависимость коэфф. распределения *K* от *P* для различных солей выражается семейством прямолинейных лучей, стремящихся к крит. точке, и определяемых ур-нием $K = (\gamma'/\gamma'')^{-n}$, где γ' и γ'' — плотности фаз, *n* — постоянная для данного в-ва: $n_I = 8{,}4$, $n_{II} = 5{,}5$, $n_{III} = 4{,}4$. Изобары растворимости имеют минимум, который с ростом давления смещается в сторону высоких т-р и конц-ий. На основании аналогии в характере изменения растворимости и изменения плотности, теплоемкости и других свойств перегретого пара авторы заключают, что характер зависимости растворимости солей от т-ры и давления перегретого пара

объясняется свойствами пара (в первую очередь — плотности); свойства соли влияют в основном на абс. значение растворимости. В. Ф.

6393. Совместная растворимость хромата и сульфата натрия в воде. Рысс И. Г., Жуков А. И., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1954, № 1, 23—28

Изучение совместной растворимости Na_2SO_4 (I) и Na_2CrO_4 (II) при 55,07±0,05° показало, что донными фазами в исследованной системе являются I и $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ (III). Р-ры, насыщ. I при 0; 10, 17; 19,79; 30, 40 и 40, 89% II, содержат 31, 40; 22,91; 15,59; 8,667 и 3,308% I. Насыщ. I и III р-р содержит 1,448% I и 47,49% II. Растворимость III в воде равна 51,93% II. Сопоставление этих данных с известными для 25,28 и 33° показывает, что кривые растворимости I в р-рах II при разных т-рах пересекаются; растворимость I в разб. р-рах II снижается с повышением т-ры. Влияние т-ры на совместную растворимость в интервале 33—55° незначительно. Для 33 и 55° вычислены и представлены в виде графика предельные конц-ии II, до которых можно выпаривать р-ры с разными исходными отношениями I и II, избегая выделения осадка I. И. Р.

6394. Фазовые равновесия в системе Na_2SO_4 — NaOH — H_2O при высоких температурах. Равич М. И., Боровая Ф. Е., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 229—241

Выявлены условия существования твердых и жидких фаз, образующихся в р-рах Na_2SO_4 — NaOH — H_2O в присутствии водяного пара, параметры которого изменяются от 200 до 600° и от 10 до 25 $кГ/см^2$. Методика работы частично описана ранее (РЖХим, 1954, 33 880). На проекции изотерм растворимости в тройной системе обнаружено поле, отвечающее твердой фазе $3Na_2SO_4 \cdot 2NaOH$. В концентрированных р-рах NaOH при высоких т-рах растворимость сульфата натрия очень значительна: при 350° 60%-ный р-р NaOH содержит 34% Na_2SO_4, а при 600°—73% Na_2SO_4, тогда как растворимость Na_2SO_4 в чистой воде при 350° равна лишь 2,3%. Результаты определения давления пара насыщ. р-ров изображены в виде изотерм 200, 250, 300, 350 и 400°. Почти на всех изотермах наблюдаются изломы, по которым можно судить о содержании воды в жидких фазах на границе полей кристаллизации Na_2SO_4 и $3Na_2SO_4 \cdot 2NaOH$. Положение изломов подтверждает границу полей, полученную на диаграмме изотерм растворимости. Приведены также проекции изобар насыщ. р-ров на треугольник состава и на координатную плоскость Na_2SO_4 — NaOH — t. Из рассмотрения этих диаграмм следует, что на условия существования Na_2SO_4 в твердой фазе в присутствии водяного пара высокого давления большое влияние оказывает NaOH: при давлении водяного пара ~100 $кГ/см^2$ при равных кол-вах NaOH и Na_2SO_4 твердые фазы не образуются. Если давление пара более 27 $кГ/см^2$, то кристаллизация $3Na_2SO_4 \cdot 2NaOH$ невозможна. При более низких давлениях (ниже 27—28 $кГ/см^2$) имеются температурные интервалы, в которых гидроокись натрия переходит в твердую фазу в виде соединения $3Na_2SO_4 \cdot 2NaOH$. При давлении ниже 10 $кГ/см^2$ может присутствовать второе соединение $Na_2SO_4 \cdot 2NaOH$. Н. Д.

6395. Изотерма растворимости 25° системы окись свинца — сегнетова соль — вода. Домбровская Н. С., Бруйле Е. С., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 224—228

На кривой растворимости при 25° в системе PbO — $NaKC_4H_4O_6$ — H_2O обнаружены три ветви: 1) PbO, 2) комплексное соединение $5PbO \cdot 3NaKC_4H_4O_6$ (I) и 3) $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. Кривая, отвечающая комплексному соединению, вогнута по отношению к полюсу комплексного соединения. Полученная изотерма проанализирована по графич. методу Г. Г. Уразова (Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 1930, **4**, 41), позволяющему производить расчет количеств солей, выпадающих при изотермич. испарении. Показано, что на различных участках кривой растворимости соотношение количеств выделяющихся фаз (паров воды и твердой соли) не остается постоянным (как при прямолинейной изотерме), а непрерывно изменяется в широких пределах. Получена термограмма I и определена его термич. устойчивость. Приведены микрофотографии твердых фаз. Н. Д.

6396. Упрощенный метод определения растворимости в системах, если один или несколько компонентов не входят в состав твердой фазы. Система K^+, UO_2^{2+}, F^-, NO_3^-, H_2O. Грунвеге (A simplified method for the determination of solubility systems if one or more of the components do not take part in the solid phase. The system K^+, UO_2^{++}, F^-, NO_3^-, H_2O. Groenweghe L.), Ind. chim. belge, 1954, **19**, № 12, 1277—1282 (англ.; резюме франц., голл.)

Приведены данные по исследованию системы K^+, UO_2^{2+}, F^-, NO_3^-, H_2O, подтверждающие теоретич. выводы из сообщения I (РЖХим, 1954, 19587). Исследовано полученное при этом комплексное соединение и установлен его состав $K_2(UO_2)_3 \cdot F_8 \cdot 4H_2O$. Относительная ошибка опыта очень велика — 2—20%, ввиду неточности примененного при анализе колориметрич. метода. Эквивалентное отношение K и U равно 1:3. U присутствует в форме UO_2^{2+}. О. Д

6397 Д. Вязкость систем с хлоралем. Хоменко Р. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Киевский ун-т, Киев, 1955

6398 Д. Применение метода интегральных преобразований к решению задач теории молекулярного переноса. Смирнов М. С. Автореф. дисс. канд. техн., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1955

См. также: Фазовые переходы 6188, 6191, 6203, 6262, 6263, 6315, 6317, 6325, 6326, 6588. Термохимия 6107—6109. Термодинамика: кристаллов 6210, 6212; жидкостей и газов 6140, 6287, 6289, 6314, 8820. Ур-ния состояния 6284, 6436. Равновесия 6267, 6608, 6610, 6614, 6616, 6621. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 6249, 6251, 6252; неорганич. 6188, 6193, 6219, 6293, 6308, 6480, 6504, 6602, 7286, 7454; органич. 6288, 6302, 6312, 6313, 6330, 7005. Приборы 7232—7234. Др. вопр. 6113, 6538, 7337

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

6399. Обоснование и условия применимости метода квазистационарных концентраций Семенова — Боденштейна. Саясов Ю. С., Васильева А. Б., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 802—810

Дано обоснование метода квазистационарных конц-ий, состоящего в приравнивании нулю в системе кинетич. ур-ний производных от конц-ий всех активных центров за исключением одного, наиболее «медленного» (метод Семенова), или производных от конц-ий всех активных центров (метод Боденштейна). На основе общей теории систем дифференциальных ур-ний с малыми параметрами при некоторых производных [Тихонов А. Н., Матем. сб., 1952, **31(73)**, № 3; Васильева А. Б., Матем. сб., 1952, **31(73)**, № 3] даны необходимые и достаточные условия применимости метода Семенова и метода Боденштейна. Показано, в частности, что метод Боденштейна не применим к неразветвленным цепным р-циям типа фотохим. р-ции $H + Cl_2 = HCl + Cl$.

$Cl + H_2 = HCl + H$... при обычных условиях (комнатная т-ра, давление порядка 0,1 *атм*), если гибель активных центров происходит только в результате квадратичного обрыва $Cl + Cl + M = Cl_2 + M$. Даны кинетич. выражения для стационарных р-ций указанного типа. Ю. С.

6400. Гомомолекулярный обмен азота в тлеющем разряде. Джонстон, Анстетт (The homomolecular exchange of nitrogen in a glow discharge. Johnston W. H., Anstett R. M.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 1, 146 (англ.)

При комнатной т-ре в течение месяца, а при 850° за 19 час. в азоте не удалось заметить обменных р-ций. В тлеющем разряде с помощью масс-спектрометра изучалось приближение к изотопному равновесию в смеси N_2^{28}, N_2^{29} и N_2^{30}, содержащей 15% N^{15}. При давл. 2, 4, 6 *мм* рт. ст. процесс идет по первому порядку. Скорости обменных р-ций вычислялись по ур-нию Джонстона и О-Шей (РЖХим, 1954, 40951). Эффективный электронный выход (т. е. число молекул, обменявшихся изотопно на один электрон) в исследованном интервале давлений равен единице. Авторы считают это обстоятельство доводом в пользу механизма обмена через рекомбинацию атомов N на стенках или на металлич. электродах. А. Ш.

6401. Механизм распада озона, катализированного хлором. Хун, Тюдёш, Сабо (Aklóráltal katalizált ozonbomlás mechanizmusa. Huhn Péter, Tüdös Ferenc, Szabó Zoltán), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl, 1954, 5, № 3, 409—418 (венг.)

Выведено кинетич. ур-ние, для р-ции распада O_3 в присутствии Cl_2 на основе следующих элементарных процессов: $Cl_2 + O_3 \rightarrow Cl + ClO + O_2$, $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$, $ClO + O_3 \rightarrow Cl + 2O_2$, $ClO + ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$, $Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$, где M — третья частица. Полученное ур-ние согласуется с опытными данными. С. Б.

6402. Термическое разложение циклобутанона. Дас, Керн, Койл, Уолтерс (The thermal decomposition of cyclobutanone. Das M. N., Kern F., Coyle T. D., Walters W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6271—6274 (англ.)

Термический распад циклобутанона (I) изучался в статич. условиях по изменению давления при 333—373° и начальном давл. 10—88 *мм* рт. ст. Р-ция гомогенна: 17-кратное увеличение поверхности реакционного сосуда не сказывается на скорости распада. На ранних стадиях р-ции давление увеличивается примерно вдвое, что соответствует стехиометрич. ур-нию $I \rightarrow C_2H_4 + CH_2 = CO$. Кол-ва C_2H_4 и кетена, определенные по ИК-спектрам поглощения, также соответствуют этому ур-нию. При больших процентах превращения I появляются продукты вторичных р-ций с участием кетена. Установлен первый порядок р-ции, константа скорости $k = 3{,}6 \cdot 10^{14} \exp(-52\,000/RT)$ сек$^{-1}$. На основании отсутствия ингибирующего действия толуола, пропилена и NO и отсутствия влияния степени очистки исходного I авторы заключают, что термич. распад I не является свободно-радикальным цепным процессом. З. М.

6403. Термическое разложение циклопентанона. Джонсон, Уолтерс (The thermal decomposition of cyclopentanone. Johnson Everett R., Walters W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 24, 6266—6271 (англ.)

Термическое разложение (ТР) циклопентанона (I) изучалось при 488—543° и давл. 99—314 *мм* рт. ст. по изменению давления, по данным хим. анализа и по спектрам поглощения в УФ- и ИК-области. В продуктах р-ции найдены 2-циклопентен-1-он (II), H_2, CO, C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 и в малых кол-вах CH_4, C_2H_6 и C_3H_8. В соответствии с этим авторы предполагают три параллельных направления р-ции: $I \rightarrow II + H_2$, $I \rightarrow CH_2{=}CH_2CH = CH_2 + CO$ и $I \rightarrow 2CH_2 = CH_2 + CO$. Образование предельных углеводородов является результатом вторичных р-ций. Скорость р-ции не зависит от величины поверхности реакционного сосуда. S-образный характер кинетич. кривых увеличения давления, расходования I и образования CO и H_2 свидетельствует о том, что ТР I не является р-цией простого типа. Скорость р-ции пропорциональна начальному давлению I в степени 1,2. Кажущаяся энергия активации расходования I 62 *ккал/моль*. Добавление C_3H_6 и бутилена-1 заметно ускоряет р-цию, на основании чего авторы предполагают, что увеличение скорости по ходу ТР I обусловливается накоплением непредельных продуктов реакции. З. М.

6404. Исследование кинетики реакции между перманганатом калия и винной кислотой. I. Экспериментальные результаты. Санс-Гарсия (Estudio cinetico de la reacción permanganato potasico-acido tartarico. I. Sanz García H.), An. Real Roc. española fís. y quím., 1953, **B49**, № 2, 93—106 (исп.)

Исследованием кинетики р-ции между $KMnO_4$ и винной к-той с применением непрерывного регистрирующего калориметра установлены две основных стадии р-ции: 1) образование желтого комплексного иона протекающее как р-ция 1-го порядка с энергией активации $E = 19{,}9$ *ккал/моль*, независимо от конц-ии к-ты, и отрицательной энтропией активации; 2) разложение комплексного иона, также протекающее по 1-му порядку с $E = 28{,}2$ *ккал/моль*, независимо от концентрации к-ты, и с положительной энтропией активации. В. Щ.

6405. Исследование кинетики реакции между перманганатом калия и винной кислотой. II. Синтез промежуточного комплекса, образующегося в процессе. Сенент-Перес, Санс-Гарсия (Estudio cinético de la reacción permanganato pótasico-ácido tartarico. II. Senent Pérez S., Sanz García H.), An. Real cos. española fís. y quím., 1953, **B49**, № 2, 187—192 (исп.)

Получение комплекса $K^+[Mn^{3+}(C_4O_6H_2)_2^{2-}]^- 3MnC_4O_6H_4$ n H_2O взаимодействием $KMnO_4$ с винной к-той по методике аналогичной примененной Картледжем и Эриком для получения оксалато-манганатных комплексов. В. Щ.

6406. Исследование кинетики реакции между перманганатом калия и винной кислотой. III. Кинетика разложения промежуточного комплекса, выделенного в твердом виде. Санс-Гарсия, Либераль-Лучини (Estudio cinético de la reacción permanganato potásico-ácido tartárico. III. Cinética de la descomposición del complejo intermedio aislado en forma sólida. Sanz García H., Liberal Lucini M. G.), An. Real. soc. española fís. y quím., 1953, **B49**, № 9—10, 565—570 (исп.)

Исследование кинетики разложения твердого тартрато-манганатного комплекса в нейтр. и кислой (HCl, HNO_3, H_2SO_4) среде; процесс является заключительной стадией взаимодействия $KMnO_4$ с винной к-той и протекает по 1-му порядку. Энергия активации в нейтр. среде 35,8, в кислой 27,8 *ккал/моль* — независимо от природы и конц-ии к-ты. Энтропия активации всегда положительна. В. Щ.

6407. Исследование кинетики реакции между перманганатом калия и винной кислотой. IV. Механизм реакции. Сенент-Перес, Санс-Гарсия (Estudio cinético de la reacción permanganato potásico-ácido tartárico. IV. Mecanismo de la reacción. Senent Péres S., Sanz García H.), An. Real. soc. española fís. y quím., 1953, **B49**, № 9—10, 571—578 (исп.)

На основании эксперим. данных, изложенных в предыдущих сообщениях, заключается, что р-ция $KMnO_4$ с винной к-той является автокаталитич. и может быть представлена в виде отдельных стадий: а) очень медленный начальный период «прединдукции», б) период индукции, в продолжение которого р-ция протекает по 1-му порядку; скорость р-ции пропорциональна кол-ву распадающихся ионов MnO_4^- и замедляется с возрастанием конц-ии присутствующей к-ты, в) промежуточная стадия с максим. скоростью р-ции, в которой происходит одновременное образование и разложение промежуточного желтого комплекса, г) заключительная стадия — распад промежуточного комплекса, протекающий как р-ция 1-го порядка, ускоряющаяся с возрастанием конц-ии к-ты. Подробно разбирается механизм отдельных стадий р-ции. В. Щ.

6408. Кинетика окисления смесей бензальдегида и *н*-деканаля. Ингле, Мелвилл (The kinetics of the oxidation of mixtures of benzaldehyde and *n*-decanal. Ingles T. A., Melville H. W.), Proc. Roy. Soc., 1953, **A218**, № 1133, 163—175 (англ.)

Полярографическим методом исследована кинетика фотохим. окисления смесей бензальдегида (I) и *н*-деканаля в р-ре *н*-декана кислородом при 5° (конц-ия альдегидов 20%). В начальной стадии окисление протекает с постоянной скоростью, пропорциональной корню квадратному из интенсивности света; при большей глубине наблюдается резкое уменьшение скорости р-ции. Величина начальной скорости зависит от состава реакционной смеси, причем она проходит через максимум при соотношении конц-ий альдегидов $\sim 1:1$. Полученные результаты рассмотрены в свете следующей схемы: инициирование $R_1H + h\nu \rightarrow R_1 + H$, $R_2H + h\nu \rightarrow R_2 + H$; рост $R_1 + O_2 \rightarrow R_1O_2$, $R_2 + O_2 \rightarrow R_2O_2$, $R_1O_2 + R_1H \xrightarrow{k_{11}} R_1O_2H + R_1$, $R_1O_2 + R_2H \xrightarrow{k_{12}} R_1O_2H + R_2$, $R_2O_2 + R_1H \xrightarrow{k_{21}} R_2O_2H + R_1$, $R_2O_2 + R_2H \xrightarrow{k_{22}} R_2O_2H + R_2$; обрыв $R_1O_2 + R_1O_2 \xrightarrow{k_{011}}$ инертный продукт, $R_2O_2 + R_2O_2 \xrightarrow{k_{022}}$ инертный продукт, $R_1O_2 + R_2O_2 \xrightarrow{k_{012}}$ инертный продукт. Исходя из полученных результатов, а также данных о раздельном окислении альдегидов (Melville H. W., Noble B., Watson W. F., J. Polymer Sci., 1947, **2**, 229), рассчитаны значения для констант скоростей ($л\ моль^{-1}\ сек^{-1}$) и энергий активации (*ккал/моль*) элементарных р-ций (индекс 1 относится к I): $k_{11} = 1{,}9 \cdot 10^3$, $E_{11} = 1{,}8 \pm 0{,}5$, $k_{22} = 2{,}7 \cdot 10^3$, $E_{22} = 4{,}2$, $k_{011} = 2{,}1 \cdot 10^8$, $E_{011} < 1$, $k_{022} = 3{,}4 \cdot 10^6$, $E_{022} < 1$, $k_{12} = 9{,}5 \cdot 10^3$, $k_{21} = 3{,}1 \cdot 10^3$, $k_{012} = 8{,}5 \cdot 10^7$ (скорость инициирования определялась методом ингибирования). А. П.

6409. Кинетика катализированного распада диазоуглеводородов. Фелцин, Рестайно, Месробян (The kinetics of the catalyzed decomposition of diazohydrocarbons. Feltzin Joseph, Restaino Alfred J., Mesrobian Robert B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 206—210 (англ.)

Изучалась кинетика распада диазометана (I), диазоэтана (II), диазобутана (III) и смесей I и II в молярном отношении 4 : 1 в р-ре $(CH_3)_2O$, катализированная стеаратом Cu в BF_3. Конц-ия диазоуглеводородов определялась титрованием бензойной к-той. Полимеры, образующиеся из I, не растворимы в эфире, остальные полимеры осаждались из р-ра в $(CH_3)_2O$ 10-кратным избытком CH_3OH. Скорость р-ции подчиняется первому порядку относительно диазоуглеводородов и катализатора и убывает в ряду II > III > диазогексан (IV) > диазооктан (V) > диазодекан (VI) > фенилдиазометан (VII). Эффективная энергия активации в интервале 3—22° равна для III 20,6, для II 8,5 *ккал/моль*. Стеарат Cu сравнительно слабый катализатор для I, но эффективно действует в остальных случаях; BF_3 хорошо катализирует распад I и смесей I и II. Мол. вес получающихся полимеров порядка 10^6 и не зависит от конц-ий диазоуглеводорода и катализатора. IV, V, VI и VII распадаются гораздо медленнее и не образуют полимеров. Отсутствие ингибирующего действия 10-кратного по отношению к катализатору кол-ва гидрохинона, *трет*-бутилкатехина и α,α-дифенил-β-пикрилгидразила и полное ингибирование р-ции *н*-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в эквивалентных катализатору кол-вах доказывает, что р-ция распада не является радикальной. Предложен механизм полимеризации, включающий распространение цепей через ионы карбония и диазония и обрыв растущих цепей молекулами диазоуглеводородов. А. Р.

6410. Кинетика гидролиза ацетилхлорида в смесях ацетон-вода. Зиммерман, Юань-Цзин (The kinetics of hydrolysis of acetyl chloride in acetone-water mixtures. Zimmerman George, Yuam Ching), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 332—333 (англ.)

Изучение электропроводности показывает, что р-ция идет по второму порядку относительно H_2O с истинной константой скорости $(4{,}82 \pm 0{,}24) \cdot 10^2$ $л^2 моль^{-2} мин^{-1}$. Из данных при 25 и 29° энергия и энтропия активации равны $7{,}6 \pm 0{,}3$ *ккал/моль* и —49,2 энтр. ед. А. Р.

6411. Щелочной гидролиз простейших сложных эфиров в абсолютных спиртах. I. Порядок реакции. Койвисто (Die alkalische Hydrolyse von einfachen Estern in absoluten Alkoholen. I. Die Ordnung der Reaktion. Koivisto Aulis), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 7, 1223—1228 (нем.)

Измерена скорость щел. гидролиза метил-, этил-, *н*-пропил- и изопропилацетата в соответствующих абс. спиртах (содержание воды не более 0,003 *моль/л*). При постоянной т-ре скорость гидролиза пропорциональна 2-й степени начальной конц-ии NaOH a и 1-й степени конц-ии эфира. Однако константа скорости k медленно растет с увеличением a. При 25° $k = 1{,}28 \cdot 10^{-4}$ для CH_3OOCCH_3 в CH_3OH, $1{,}10 \cdot 10^{-3}$ для $C_2H_5OOCCH_3$ в C_2H_5OH, $5{,}2 \cdot 10^{-3}$ для $C_3H_7OOCCH_3$ в C_3H_7OH и $1{,}56 \cdot 10^{-2}$ для *изо*-$C_3H_7OOCH_3$ в *изо*-C_3H_7OH (конц-ии в *моль/л*, время в сек.). Имеется заметное соответствие между силой спирта как к-ты и подавляющим действием его на скорость гидролиза соответствующего эфира по сравнению со скоростью в воде. Автор считает, что гидролиз эфира протекает через р-цию молекулы эфира с ионом OH^-. А. Р.

6412. Гидролиз сложных диэфиров фосфорной кислоты гидроокисью бария. Хеллейнер, Батлер (The hydrolysis of phosphate diesters with barium hydroxide. Helleiner C. W., Butler G. C.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 4, 705—710 (англ.)

Изучено изменение скорости гидролиза дифенилфосфата и дезоксирибонуклеата под действием NaOH в присутствии $BaCl_2$ при т-ре 90—120°. С увеличением конц-ии $BaCl_2$ от 0 до 0,4 M скорость гидролиза резко увеличивается; при постоянной конц-ии $BaCl_2$ (0,2 M) начальная скорость гидролиза линейно возрастает с увеличением конц-ии NaOH. Образование неорганич. фосфатов при гидролизе незначительно. Одновременно показано деаминирование под влиянием горячей щелочи остатков дезоксицитидиновых к-т и, вероятно, аминопуриновых нуклеотидов. Поскольку увеличение конц-ии NaOH ускоряет гидролиз только при одновременном наличии $BaCl_2$, предполагается, что каталитич. эффект вызывается недиссоциированными молекулами $Ba(OH)_2$. В. Щ.

6413. Водородный изотопный эффект при щелочном расщеплении триорганосиланов. Каплан, Уилбак (Hydrogen isotope effects in the alkaline cleavage of triorganosilanes. Kaplan Louis, Wil-

b a c h K. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1297—1302 (англ.)

Изучено изменение скорости р-ций гидролиза: трифенилсилана водн. пиперидином (1) и водн. KOH (2), а также три-*н*-пропилсилана спирто-водным KOH (3) при замене в связи Si — H водорода на дейтерий и тритий. Отношение мономолекулярных констант скорости k определялось по изменению изотопного состава выделяющегося водорода. Найдено при 25° $k_{SiH}/k_{SiT} = 1{,}257$; 1,400 и 1,490 соответственно для р-ций (1), (2) и (3) и $k_{SiH}/k_{SiD} = 1{,}152$ для р-ции (1). Прямое сравнение скорости р-ций (2) в H_2O и 95%-ной D_2O дало $k_{SiH}/k_{SiD} = 1{,}44$, что не согласуется с опубликованным ранее (Gilman H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4499) результатом ($k_{SiH}/k_{SiD} = 1/6$). Определен также изотопный эффект (ИЭ) для отрыва водорода от р-рителя: $k_{SH}/k_{ST} = 3{,}05$; 6,96 и 3,98 соответственно для р-ций (1), (2) и (3). Расчет методом статистич. термодинамики дает близкие значения ИЭ, если принять следующее строение для переходного состояния: $[R_3Si\ldots H\ldots H\ldots S]^-$ (HS — р-ритель). Значительное влияние хим. природы и изотопного состава р-рителя на ИЭ указывает на то, что р-ция идет по схеме $R_3SiH + HS + OH^- \rightarrow R_3SiOH + H_2 + S^-$ с медленной ступенью отрыва H от р-рителя промежуточным комплексом R_3SiHOH^- или при тройном соударении. Трисиланы готовились действием LiH, LiD или (Li, Al)T на соответствующие трихлорсиланы. Изотопный состав HT определялся с помощью ионизационной камеры внутреннего наполнения, а HD — масспектрометрически. А. Б.

6414. Исследование строения и реакционной способности химических соединений при помощи изотопов. Бродский А. И., Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания отд. хим. н., М., Изд-во АН СССР, 1955, 210—237 (резюме англ.)

Обзор. Библ. 70 назв. Х. Б.

6415. Подвижность серы в связях с углеродом и механизм действия ускорителей вулканизации каучука. Миклухин Г. П., Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания отд. хим. н., М., Изд-во АН СССР, 1955, 251—269 (резюме англ.)

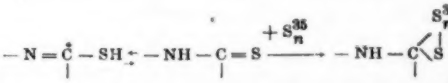
Обзор. Библ. 21 назв. Х. Б.

6416. Подвижность водорода в солях и производных уксусной кислоты. Миклухин Г. П., Рекашева А. Ф., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 5, 881—884

Изучен изотопный обмен H — D между безводной уксусной к-той CH_3COOD (I) и растворенными в ней ацетатами K (II) и Pb (III), уксусным ангидридом (IV) и этилацетатом (V) при 150°. I готовилась добавлением D_2O и IV к CH_3COOH. После обмена I отделялась от II и III отгонкой, от IV—фракционной перегонкой и от V — нейтрализацией посредством K_2CO_3 и экстрагированием V эфиром. Отделенная I переводилась в K-соль, которая сжигалась. Содержание D в воде от сожжения определялось флотационным способом. Тем же путем определялся D в IV и V. Обменное равновесие достигалось с IV за 20—24 часа, с II — за 28—30 час., с III — за 170—200 час.; с V за 100 час. обмен доходил только до $^1/_3$. В I обмен между гидроксилом и метильной группой за 100 час. доходил до $^1/_3$. Ряд по скоростям обмена $CH_3CO > K > Pb > H > C_2H_5$ противоположен полученному ранее для обмена с D_2O (Миклухин, Ж. физ. химии, 1951, **25**, 688). Скорость обмена определяется ковалентностью связи O — M в CH_3COOM. С увеличением ее полярности облегчается присоединение H^+ с образованием CH_3COOMH^+; в этом ионе подвижность метильного H повышена. Одновременно с обменом этим путем идет более быстрый обмен ацетильных групп II, III и IV с I. Изучен также обмен D_2O с Na- и Pb-солями пропионовой, масляной, капроновой и стеариновой к-т. Обмен замедляется с удлинением цепи. Во всех случаях Pb-соли обмениваются гораздо быстрее Na-солей. А. Б.

6417. Изотопный обмен элементарной серы с серой роданистого аммония, тиомочевины и диэтилдитиокарбамата натрия. Кухтенко И. И., Миклухин Г. П., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 5, 921—923

Исследован обмен элементарной S^{35} с серой NH_4CNS, тиомочевины (I) и диэтилтиокарбамата Na (II). В смеси ксилола с изоамиловым спиртом между S^{35} и NH_4CNS нет обмена за 5 час. при 115°, а между S^{35} и I он достигает равновесия за 2,5 часа при 118°. Обмен между S^{35} и II имеет константу скорости 0,032; 0,086 и 0,241 $час^{-1}$ при 50, 60 и 70° и энергию активации 22 *ккал/моль*. Довольно быстрый обмен в группе C — S и отсутствие его в C — SNH_4 подтверждают предложенный ранее механизм обмена между 2-меркаптобензтиазолом и S^{35} путем перегруппировки первого в тионовый таутомер и присоединения полисульфидной цепочки к группе C = S:



А. Б.

6418. Обмен серы в полисульфидах и некоторых ускорителях вулканизации. Гурьянова Е. Н., Васильева В. Н., Кузина Л. С., Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955. Заседания отд. хим. н., М., Изд-во АН СССР, 1955, 270—300 (резюме англ.)

Применен радиоактивный изотоп серы S^{35} для исследования влияния строения молекул на обменоспособность атомов серы в связях S — S, C — S и C = S в органич. полисульфидах (I) и в ряде других соединений, в том числе в ускорителях вулканизации. Средние атомы серы (САС) в I сравнительно легко вступают в р-цию обмена с элементарной радиоактивной серой, давая меченые полисульфиды R — S — $\check{S}$ — S — R. Обмен САС изучался также в дитолилтрисульфиде (II), диэтилтрисульфиде (III), дибензилтрисульфиде, дитолилсульфонилсульфиде и дитолилтетрасульфиде. Показано значительное влияние радикала на обменноспособность САС в органич. трисульфидах. Энергия активации обменной р-ции с II и III равна 14,5 и 27,3 *ккал/моль*. Изучалась кинетика р-ций обмена группами RS между мечеными дисульфидами и соответствующими тиолами: $RS^+ - S^+R + RSH \rightleftarrows RS^+ - SR + RS^+H$ (в скобках указана энергия активации р-ции обмена в *ккал/моль*): дифенилдисульфидтиофенол в бензоле (10); ди-*п*-толилдисульфид-*п*-тиокрезол в ксилоле (13); *п*, *п'*-диметоксидифенилдисульфид-*п*-метоксифенилмеркаптан в ксилоле (14,4), *п*, *п'*-бифенилдисульфид — *п*-бифенилмеркаптан в ксилоле (14,4), *п*,*п'*-динитродифенилдисульфид — *п*-нитротиофенол в ксилоле (23); ди-*н*-бутилдисульфид-*н*-бутилмеркаптан в декалине (28); дибензилдисульфид — бензилмеркаптан в декалине (31); дифенилдисульфид — бутилмеркаптан в ксилоле (10) дибутилдисульфид-тиофенол в ксилоле (27,4). На основании исследования концентрационной зависимости скорости обмена, а также ускоряющего действия УФ-излучения сделан вывод о радикальном механизме этих р-ций. Показано, что скорость процесса в основном определяется прочностью S — S-связи в дисульфидах. Исследования влияния различных заместителей в дифенилдисульфиде на обменоспособность группами RS показали, что любые заместители независимо от их полярности оказывают одинаковое по зна-

ку влияние на поведение S — S-связи в ароматич. дисульфидах. Во всех случаях связь S — S упрочняется по сравнению с незамещ. дифенилдисульфидом. По величине влияния замещающие группы располагаются в следующем порядке: $H < CH_3 < OCH_3 \leqslant C_6H_5 < < NO_2$. Обмен группами RS в системах с алифатич. радикалами проходит значительно труднее, чем с ароматич. радикалами. Изучался обмен серы в связях C—S и C = S различных в-в с элементарной радиоактивной серой. Приводятся данные по обменоспособности серы в 28 соединениях. Определена энергия активации р-ции обмена (*ккал/моль*): 2, 4, 6, 2; 4′, 6′-гексахлордифенилдисульфид 47,3; 2,2′-дибензтиазолилдисульфид 23; 2-меркаптобензтиазол 24; 6-хлор-2-меркаптобензтиазол 24,2; 6-нитро-2-меркаптобензтиазол 24,9; тераметилтиурамдисульфид 21,5; тетраизобутилтиурамдисульфид 24, диметилдифенилтиурамдисульфид-*симм* 26,7, тетрафенилтиурамдисульфид 27,8; 3-метилбензтиазол-2-тион 42; S-этилдиметилдитиокарбамат 42; S-этилдиэтилдитиокарбамат 30,4; S-этилдиизобутилдитиокарбамат 25,6. В аналогичных соединениях сера в связях C = S обменивается значительно труднее, чем в связях C — S, и р-ция проходит по иному механизму. Приводится таблица 34 синтезированных соединений, меченных S^{35}, с указанием метода введения изотопа и выхода продукта. Е. Г.

6419. Исследование химии сульфоксиловой кислоты методом меченых атомов. Хейде (Tracer studies in sulfoxylic acid chemistry. Heijde Herman B. van der), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 3, 193—196 (англ.)

С целью получения некоторых представлений о природе неустойчивых промежуточных соединений, образующихся при взаимодействии ряда производных сульфоксиловой к-ты: $HOCH_2SO_2Na$ (I), $HN = C - NH_2$-SO_2H (II), $CoSO_3 \cdot 3H_2O$ (III) и $Na_2S_2O_4$ (IV) (в качестве восстановительных агентов) с тиосульфатом, в молекуле которого содержится радиоактивная внешняя или внутренняя S, изучалось происхождение сульфидной S, возникающей при определенных условиях во время этой р-ции. Для связывания ионов S^{2-} до того как они могли бы претерпеть вторичные превращения, в реакционную смесь вводили ионы Cd^{2+} или Co^{2+}. CdS и CoS окисляли до сульфатов и в осажденном $BaSO_4$ устанавливали выход и активность S. В нейтр. или слабокислой среде I и $S^{35}O_3^{2-}$ и $CoCl_2$ реагируют медленно при комнатной т-ре. После 4 час. выделено CoS с активностью 60—70%, что соответствует $^1/_2$ общего колва CoS, которое могло быть выделено при полном завершении р-ции. На выход и активность заметно влияют конц-ия исходных продуктов и pH среды. Смеси II и $Cd(CH_3CO_2)_2$ с различными кол-вами $S^{35}SO_3^{2-}$ дают при комнатной т-ре CdS с активностью 48—85%. Влияния конц-ии $S_2O_3^{2-}$ на эти результаты не обнаружено. Фильтраты от CdS после кипячения в течение нескольких минут дают дополнительно CdS с активностью 52—72%. В этом случае наблюдается слабая тенденция возрастания этих данных с увеличением конц-ии $S_2O_3^{2-}$ в смеси. Опыты с III и $S^{35}SO_3^{2-}$ дают аналогичные результаты с еще более низким выходом CoS и активностью 35—55%. Смесь $SS^{35}O_3^{2-}$ и $Cd(CH_3CO_2)_2$ при 100° дает CdS с активностью 8%. Если в смеси IV заменить на II, активность CdS достигает 13%. При прибавлении HCl к свежеприготовленной смеси I и $S_2O_3^{2-}$ образуется прозрачный желтый р-р, который после прибавления J_2 обильно выделяет свободную S, хотя присутствие H_2S не было доказано. При помощи меченых атомов S^{35} было установлено происхождение свободной серы от внешнего атома S в $S_2O_3^{2-}$. Для выяснения изотопного обмена между S из I и S из $S_2O_3^{2-}$ были приготовлены смеси из I и $S^{35}SO_3^{2-}$. После стояния при комнатной т-ре без разложения в течение 116 час. прибавляли CH_2O и оттитровывали J_2. Осажденный на холоду сульфат Ba оказался неактивным, что доказывает отсутствие изотопного обмена при этих условиях. Применение Na_2S^{35} при взаимодействии его с аммиачным р-ром III позволило установить, что S в CoS имеет происхождение исключительно из Na_2S. См. также РЖХим, 1954, 46241. П. А.

6420. Изучение кинетики реакции взаимного превращения насыщенной фосфорномолибденовой и лютеофосфорномолибденовой кислот. Никитина Е. А., Соколова О. Н., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 3, 425—433

Кинетика р-ции образования лютеофосфорномолибденовой к-ты (I) при действии H_3PO_4 (II) на насыщенную фосфорномолибденовую к-ту (III) в водн. р-ре и обратной р-ции распада I изучалась при 0 и 25° путем весового определения кол-ва III в виде NH_4-соли. Обработка осадка от опытов, проводившихся при 0°, также производилась при 0°. Р-ция идет по первому порядку, величина константы скорости возврастает при наличии избытка II. При стехиометрич. кол-вах II р-ция ближе отвечает второму порядку. Период половинного превращения равен 19,78 часа при 25° и 17,54 часа при 0°. Распад I при 0° практически не протекает; при 25° скорость распада линейно зависит от конц-ии I. Результаты подтверждают правильность структурной ф-лы I как двуядерного комплекса. А. Р.

6421. Электропроводность как характеристика катализатора в реакциях алкилирования и полимеризации с серной кислотой. Паушкин Я. М., Кураше в М. В., Докл. АН СССР, 1953, **89**, № 1, 69—72

Для выяснения связи между электропроводностью и каталитич. активностью изучалась полимеризация олефинов в присутствии H_2SO_4 как катализатора. В эмульсию H_2SO_4 в гептане при энергичном перемешивании пропускался C_3H_6 или *изо*-C_4H_8 при 20—25°. После опыта кислотный слой отделялся и определялись его уд. вес, кислотность (титрованием) и электропроводность. Значительная часть C_3H_6 растворяется в H_2SO_4, конц-ия к-ты и электропроводность быстро падают, а полимеризация прекращается. В случае *изо*-C_4H_8 полимеризация идет хорошо. Снижение электропроводности в обоих случаях идет параллельно уменьшению уд. веса и кислотности. При алкилировании изопентана изобутиленом (Топчиев А. В. и др., Докл. АН СССР, 1951, **80**, № 4) электропроводность снижается гораздо медленнее, чем при полимеризации. Авторы объясняют снижение в ходе р-ции электропроводности и каталитич. активности образованием эфиров серной к-ты. По мнению авторов, в случае одного и того же катализатора электропроводность является наглядной характеристикой активности катализатора. А. Р.

6422. Изучение скорости реакции силанольной конденсации при 25° в спиртовых растворителях. Граббе (A rate study of the silanol condensation reaction at 25° in alcoholic solvents. Grubb W. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 13, 3408—3414 (англ.)

Исследованы кинетика и механизм р-ции конденсации триметилсиланола в CH_3OH в присутствии кислотных (HCl) и основных (KOH, NaOH, LiOH) катализаторов путем определения групп SiOH и H_2O (реагентом К. Фишера). Р-ция второго порядка включает быструю р-цию $(CH_3)_3SiOH + CH_3OH \rightleftarrows (CH_3)_3$-$SiOCH_3 + H_2O$ с последующими р-циями $(CH_3)_3SiOH +$ $+ (CH_3)_3SiOCH_3 \rightleftarrows (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + CH_3OH$ и $2(CH_3)_3SiOH \rightleftarrows (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + H_2O$. Константа равновесия конденсации: $K = [(CH_3)_3SiOCH_3]$-$[H_2O]/[(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3]$. HCl в 500 раз акивнее KOH. Усложнение радикала в молекуле силанола значительно понижает скорость р-ции: C_2H_5 вместо CH_3 понижает скорость в 600 раз. Конденсация становится более полной при замене CH_3OH на C_2H_5OH и *н*-C_3H_7OH.

Предложен механизм для кислотного и основного механизма конденсации триметилсиланола. Б. З.

6423. **Аммонолиз галогенидов углерода.** (4+). **Уотт, Хан** [The ammonolysis of the halides of carbon (IV). Watt George W., Hahn Harold T.], J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 312—317 (англ.)

Исследовано взаимодействие CJ_4, CBr_4 и CCl_4 с безводн. жидким NH_3 при 25—250°. CJ_4 с NH_3 при — 33,5° дает соединение $CJ_4 \cdot 2NH_3$ и дальше реагирует с образованием гуанидина (I). Однако CJ_4 исчезает раньше, чем появляется I; предполагают, что скорость р-ции определяет образование промежуточного продукта, которым может быть JCN. Порядок р-ции первый по отношению к промежуточному продукту. Р-ция катализируется ионом иода ($Bi\,J_3$, NH_4J), причем $\ln[(C_i)/(C_i)_0] = -8{,}0 \cdot 10^{-4}(C_{J^-})\,t$, где $(C_i)_0$ — начальная конц-ия промежуточного продукта. CBr_4 с NH_3 не дает молекулярных соединений. При р-ции образуются I и $CHBr_3$. Скорость р-ции определяется аммонолизом. При 150° образование I достигает равновесия (83%). $\ln[(C_{CBr_4})/(C_{CBr_4})_0] = 4{,}4 \cdot 10^{-4}(C_{Br^-})\,t$. По виду кинетич. кривой р-ция автокаталическая; катализируется ионом Br^-. Р-ция CCl_4 с NH_3 заметна только при т-ре 300°. Скорость р-ции определяется аммонолизом, причем $\ln[C_{CCl_4}/(C_{CCl_4})_0] = -5{,}3 \cdot 10^{-6}\ (C_{Cl^-})\,t$. Cu и J неактивны как катализаторы. Р-ция катализируется ионом J^-. Т. К.

6424. **Факторы частичных скоростей при гомолитических реакциях замещения в ароматических соединениях. Хей, Вильямс** (Partial rate factors for homolytic aromatic substitution. Hey D. H., Williams Gareth H.), Disc. Faraday Soc., 1953, № 14, 216—221 (англ.)

Дано обобщение результатов исследования гомолитич. замещения фенильным радикалом ароматич. соединений. Активирующее или дезактивирующее влияние заместителя характеризуется фактором парц. скорости (F_o, $F_м$ и $F_п$), который представляет собой отношение скорости атаки в орто-, мета- или пара-положение к скорости атаки бензола. Среди получающихся изомеров преобладает орто-изомер (напр., для C_6H_5Cl: $F_o = 2{,}7$, $F_м = 1{,}03$ и $F_п = 1{,}2$). Относительная скорость фенилирования соединения PhX по отношению к скорости фенилирования бензола равна $(2F_o + 2F_м + F_п)/6$. Относительные скорости фенилирования равны: бензол 1,00, пиридин 1,04, фторбензол 1,35, хлорбензол 1,44, бромбензол 1,75, иодбензол 1,80, нитробензол 4,0, нафталин 23,9. Факторы частичных скоростей могут быть рассчитаны теоретически из ур-ния $\lg F = Ar^\circ - Ar/2{,}303RT$, где Ar° и Ar — энергии локализации (Wheland, J. Amer. Chem. Soc., 1942, 69, 900) для гомолитич. р-ции. Вычисленные значения F находятся в полуколичественном согласии с эксперим. данными. Мерилом активности i-того атома может также служить свободная валентность атома, вычисляемая по ф-ле $f_i = N - \Sigma_j p_{ij}$, ($N$ — константа, равная для углерода $\sqrt{3}$, p_{ij} — дробная часть порядка связи между соседними i и j атомами). Величина $(2f_o + 2f_м + f_п)$ характеризует общую реакционность молекулы. Метод свободных валентностей согласуется с опытными данными. В. Ш.

6425. **Метод температурных полей для изучения быстрых химических реакций. Гарвин, Гинн, Кистяковский** (The temperature pattern method in the study of fast chemical reactions. Garvin, David, Guinn Vincent P., Kistiakowsky G. B.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 17, 32—39; Discuss. 90—113 (англ.)

Предлагается видоизменение метода разреженных пламен (Hartel H. V., Polanyi M., Z. physik Chem., 1930, **11**, 97) для изучения бимолекулярных р-ций в газовой фазе, не сопровождающихся оптич. явлениями. Метод основан на измерении температурных полей в зоне р-ции. Делая предположения, обычные для метода разреженных пламен, и считая, что т-ра вводимого реагента равна т-ре «атмосферы», а коэфф. теплопроводности постоянен во всем объеме, авторы выводят соотношение, связывающее разность т-р в точках зоны р-ции с константой скорости р-ции k; при этом для определения k не требуется знания начальной конц-ии реагента, вводимого в атмосферу. Эксперименты с BF_3 и различными аминами показали хорошее согласие с теорией метода, однако разброс значений констант скорости р-ции довольно велик (J. Chem. Phys., 1952, **20**, 105). А. Г.

6426. **Скорости горения смесей дейтерия с бромом и водорода с бромом. Кули, Андерсон** (Burning velocities in deuterium-bromine and hydrogen-bromine mixtures. Cooley Stone D., Anderson Robbin C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 235—237 (англ.)

В стеклянной горизонтальной трубке с помощью фотографирования определялись скорости горения смесей D_2-Br_2 и H_2-Br_2. Отношение эксперим. значений скоростей горения брома в H_2 и D_2 равно 1,55—1,59. Расчетные значения скоростей горения по ур-нию Танфорда — Пиниза или Семенова —Франк-Каменецкого согласуются с эксперим. значениями в пределах точности расчетов. Скорости горения смесей H_2-Br_2 несколько меньше, чем ранее полученные значения на горелке, но в основном согласуются с ними. Максим. значения скорости горения достигают в смесях, содержащих около 43% Br_2. М. П.

6427. **Скорости горения аммиака в воздухе и кислороде. Коэн** (Burning velocities of ammonia in air and in oxygen. Cohen L.), Fuel, 1955, **34**, Suppl. Apr., 123—127 (англ.)

Нормальные скорости распространения пламени (СП) смесей NH_3 с O_2 и воздухом определялись в горелках различных типов: для смесей с O_2 — сопловой, для воздушных смесей *а*) в горелке с плоским диском пламени (Powling J., Fuel, 1949, **28**, 25), *б*) в стеклянной трубке с опрокинутым вниз конусом пламени и *в*) в горелке с прямым конусом, с предварительным подогревом до 150—170°. СП в кислородных смесях меняется в пределах 23—150 *см/сек*, с максим. СП у 50,5% NH_3. Пламена воздушных смесей отличаются низкой стабильностью. Максим. значения СП, приведенные к 150°, измеренные методами *а* и *б*, составляют 15 *см/сек* для 22,5% NH_3, методом *в* — 23 *см сек* для 20% NH_3. В. Б.

6428. **Горение метана при высоких температурах. Бергойн, Герш** (The combustion of methane at high temperatures. Burgoyne J. H., Hirsch H.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A227**, № 1168, 73—93 (англ.)

Окисление метана в смесях с воздухом исследовалось в потоке газа в реакционной трубе из алюмосиликата муллита, с внутренним диам. 0,5 *см* и длиной реакционной части 7—23 *см*, что соответствует времени пребывания смеси $t = 5$—30 *мсек*. В охлажденных сухих продуктах р-ции определялись CH_4, CO, CO_2, H_2, CH_2O. Для смеси, содержащей 1% CH_4, изменение времени 50%-ного превращения $t_{50\%}$ с т-рой в пределах 930—1017° дает энергию активации $E \approx 64$ *ккал/моль*. При увеличении отношения $O_2 : N_2$ $t_{50\%}$ растет обратно пропорционально парц. давлению O_2. В пределах 0,5—5,0% CH_4 $t_{50\%} \approx R_{CH_4}^{0,6}$. Воспроизводимость результатов в муллитовой трубе и при замене муллита нихромовым сплавом указывает на отсутствие участия стенки в

высокотемпературном окислении CH_4. Из опытов при постоянном $t = 30$ мсек и повышающейся т-ре следует, что основная часть С окисляется в CO до израсходования почти всего CH_4, после чего начинается ускоряющееся окисление CO в CO_2, которое при конц-ии выше 3% завершается воспламенением. При т-ре начала окисления CH_4 CH_2O составляет 36% от окисленного CH_4, максим. конц-ия CH_2O достигается при т-ре, соответствующей максим. скорости окисления CH_4. В воздушных смесях CO с добавлением 0,77% H_2O воспламенение наступает при 748—809° при конц-иях CO 3—0,25%. Отсутствие воспламенения CO, образующегося при окислении CH_4, при значительно более высоких т-рах объясняется тормозящим действием CH_4, что подтверждается сравнением т-р воспламенения влажного CO — (<800°), и смеси, содержащей 0,83% CO и 1% CH_4 — (1000°) при одинаковом $t = 5$—6 мсек. Торможение воспламенения CO заметно при добавке 0,1% CH_4 и C_2H_6. Из продуктов окисления CH_4 CH_3OH оказывает такое же, как CH_4, а CH_2O более сильное тормозящее действие на воспламенение CO. Примесь CH_4 подавляет воспламенение H_2 и повышает т-ру его полного превращения на 130°. При окислении CH_4 при пониженных т-рах в трубах из кварца и муллита с t до 7 сек. отмечается сильное влияние стенки. В пределах т-р до 740° $E = 64$ *ккал/моль*, как и при высоких т-рах. С увеличением $CH_4 : O_2$ т-ра, необходимая для образования 0,5—5% CO, для смеси CH_4-O_2 понижается, для смеси CH_4-воздух — повышается, что авторы объясняют различием пределов т-р. А. С.

6429. Четвертый симпозиум по горению и детонации [Fourth Symposium on combustion (combustion and detonation waves], Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953, p. 926 (англ.)

В сборнике работ симпозиума помещены следующие доклады. 1. Пределы воспламенения. Egerton A. 2. Проблема зажигания. Elbe G. 3. Методы измерения скоростей горения. Linnet J. W. 4. Структуры ламинарных пламен. Gerstein M. 5. Явления неустойчивости фронта пламени. Markstein G. H. 6. Открытые турбулентные пламена. Karlovitz B. 7. Затухание, проскок, срыв-теория и эксперимент. Wohl K. 8. Стабилизация пламени плохо обтекаемыми телами и турбулентные пламена в каналах. Longwell J. P. 9. Горение струи топлива в ламинарном потоке. Hottel H. C. 10. Зажигание конденсированной искрой; области воспламенения этана, пропана, *н*-бутана и *н*-метана. Lafitte P., Delbourgo R. 11. Определение и графич. изображение пределов воспламенения сложных углеводородных топлив при низких т-рах и давлениях. Zabetakis M. G., Richmond J. K. 12. Исследование и интерпретация областей воспламенения некоторых бедных углеводородо-воздушных смесей. Simon D. M., Belles F. E., Spakowski A. E. 13. Наблюдение зажигания и начального развития пламени в смесях углеводородов с воздухом. Arnold J. S., Sherburne R. K. 14. Начальное распространение пламени в водородо-воздушных и пропано-воздушных смесях при искровом зажигании. Olsen H. L., Gayhart E. L., Edmonson R. B. 15. Воздействие ультразвуковых волн на распространение пламени и искровое зажигание. Kimagai S., Sakai T., Kimura I. 16. Теплопередача при зажигании накаленной проволокой. Jones E. 17. Тепловая теория зажигания твердых ракетных топлив накаленной проволокой. Altman D., Grant A. F. 18. Развитие исследований в области горения и взрывов жидких и твердых ВВ. Bowden F. P. 19. Тепловая теория фронта ламинарного пламени вблизи холодной стенки. Kármán T., Millán G. 20. О структуре стационарных пламен. Roy M. 21. Существование и стабильность простых, одномерных стационарных волн горения. Richardson J. M. 22. Теория пламен и детонации. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Campbell D. E. 23. Механизм образования радикалов CH, C_2, OH и HCO в пламенах. Gaydon A. G., Wolfhard H. G., 24. Колич. определение кажущейся ротационной т-ры радикала OH по излучению и поглощению при низких давлениях. Penner S. S. 25. Энергии активации при высокотемпературном горении. Fenn J. B., Calcote H. F. 26. Горение гидразина. Adams G. K., Stocks G. W. 27. Образование углерода при горении. Porter G. 28. Колич. спектрографич. исследование пламен. Ausloos P., Van Tiggelen A. 29. Измерение профиля т-р в ламинарном пламени. Friedman R. 30. Распределение т-р в зоне р-ции пламени. Dixon-Lewis G. 31. Профиль т-р во фронте пропано-воздушного пламени. Fristrom R. M., Prescott R., Neumann R. K., Avery W. H. 32. Оценка конц-ии атомарного кислорода в открытых пламенах и измерение т-ры. Leah A. S., Carpenter N. 33. Измерение т-ры пламен с помощью термометра сопротивления при пониженных давлениях. Gilbert M., Lobdell J. H., 34. Метод анализа плоской волны горения. Burgoyne J. H., Weinberg F. 35. Скорости пламен смесей углеводородов с кислородом и азотом. Dugger G. L., Graab D. D. 36. Скорости горения метана со смесями азота и кислорода, аргона и кислорода и гелия и кислорода. Clingman W. H. Jr, Brokaw R. S., Pease R. N. 37. Влияние инертных разбавителей на скорость и т-ру пламени. Morgan G. H., Kané W. R. 38. Распространение пламени. Влияние давления на скорости распространения плоских пламен. Egerton A., Sen D. 39. Улучшенный метод мыльного пузыря для измерения скоростей пламени. Strehlow R. A., Stuart J. G. 40. Вычисление скорости пламени углеводородов. Dugger G. L., Simon D. M. 41. Влияние атмосферного кислорода на пламя бунзеновской горелки. Byrne J. F. 42. Изучение волны горения в твердых горючих смесях. Hill R. A. W., Cottrell T. L. 43. Измерение скоростей горения на щелевой горелке. Сравнение с измерениями на цилиндрич. горелке. Singer J. M. 44. Измерение скоростей горения в сферич. сосуде при центральном зажигании. Manton J., Elbe G., Lewis B. 45. Факторы, воздействующие на скорость пламени стехиометрич. смеси окиси углерода с кислородом. Price T. W., Potter J. H. 46. Влияние подмешивания газа на скорость горения пропано-воздушных смесей. Leason D. B. 47. Изучение пламени разложения окиси этилена. Gerstein M., McDonald G. E., Schalla R. L. 48. Взрывы водорода с воздухом в замкнутом сосуде при высоких давлениях. Yampolsky J., Price C. F., 49. Сравнение шлирен-, теневого и прямого методов фотографии для определения скоростей горения. Garner F. H., Long R., Thorley B. 50. Скоростная (3000 кадров/в 1 сек) съемка взрывов метана и водорода с кислородом, зажженных искрой при низком давлении. Egerton A. G., Everett A. J., Minkoff G. J. 51. Некоторые наблюдения процесса распространения пламени в замкнутом сосуде при помощи шлирен-метода. Egerton A. C., Saunders O. A., Lefebvre A. H., Moore N. P. W. 52. Изменения формы пламени, распространяющегося в трубах. Guénoche H., Jouy M. 53. Влияние инертных газов на некоторые явления в пламени. Mellish C. E., Linnett J. W. 54. Некоторые характеристики пламен, содержащих NO и NO_2. Parker W. G., Wolfhard H. G. 55. Распространение холодных пламен. Grove J. R., Walsh A. D. 56. Законы подобия при распространении пламени. Schultz-Grunow F. 57. Об аэродинамич. поле стабилизированных пламен. Fabri J., Siestrunck R., Fouré C. 58. О структуре плоской детонационной волны с конечной скоростью р-ции. Brinkley S. R., Richardson J. M. 59. Ур-ние состояния для нагретых сжатых газов и молекулярная теория детонации. Kihara T., Hikita T. 60. Возможность слабых детонационных волн. Ubbelohde A. R. 61. Контактная передача детонации. Paterson S. 62. Газодинамич. анализ развития газовой детонации и ее гидрав-

лич. аналогия. Oppenheim A. K. 63. Изучение механизма передачи детонации. Deffet L., De Coster M., Vande Wouwer P. J. 64. К исследованию сферич. детонационных волн. Manson N., Ferriè F. 65. Детонация и ударная волна в полом цилиндре BB. Sultanoff M. 66. Некоторые свойства стационарных детонационных волн. Siestrunck R., Fadri J., Le Grivè E. 67. Некоторые опыты по инициированию деточации в смеси $2H_2$-O_2 однородными ударными волнами. Fay J. A. 68. Некоторые новые методы скоростной фотографии и их применение для изучения процессов горения. J. S. Courtney-Pratt J. S. 69. Ячеистая структура пламен и вибрационное распространение пламени в смесях *н*-бутана и метана. Markstein G. H., Somers L. M. 70. Наблюдения возмущенных пламен. Jost W., Krug J., Sieg L. 71. Нестабильность пламени и механизм горения. Behrens H. 72. Образование и некоторые свойства полиэдрич. пламен. Garside J. E., Jackson B. 73. Возникновение стоячих волн при подводе тепла. Blackshear P. L., Jr. 74. Гармонич. колебания, возникающие в стационарном пламени в трубах. Putnam A. A., Dennis W. R. 75. Исследование вибрационных пламен. Kaskan W. E. 76. Горение внутри керамич. труб. Howland A. H., Simmonds W. A. 77. О генерации волн давления плоским фронтом пламени. Boa-Teh-Chu. 78. Изучение турбулентных пламен. A. Распространение пламени через градиент скорости; B. Измерение турбулентности в пламенах. Karlovitz B., Denniston D. W. Jr, Knapschaefer D. H., Wells F. E. 79. Скорости горения турбулентных пламен. Wohl K., Shore L., Von Rosenberg H., Weil C. W. 80. Влияние изотропной турбулентности на распространение пламен. Hottel H. C., Williams G. C., Levine R. S. 81. Распространение турбулентных пламен. Scurlock A. C., Grover J. H., 82. Пламя и шлирен-фотографии горения в трубах. Schmidt E. H. W., Steinicke H., Neubert U. 83. Действие турбулентности на распространение пламени в газах. Kumagai S., Kimura I. 84. Изучение свободных пламен в турбулентном потоке. Starkman E. S., Haxby L. P., Cattaneo A. G. 85. Воздействие турбулентности на горение. Bowditch F. W. 86. Электрич. шумы турбулентного пламени. Marsden R. S., Jr, 87. Спеченные металлы в качестве пламяпрерадителей. Egerton A. C., Everett A. J., Moore N. P. W. 88. Стабилизация пламени в укороченных или нецилиндрич. горелках. Grumer J., Harris M. E., Schultz H. 89. Физ. характеристики и стабильность некоторых низкотемпературных пламен. Система водород — бром. Phillips V. D., Brotherton T. D., Anderson R. C. 90. О пределе гашения в ламинарном пламени Putnam A. A., Smith L. R. 91. Стабилизация пламени в системе воздух — струя топлива. I. Характеристика поперечностержневого стабилизатора. II. Влияние размера стабилизатора. Hottel H. C., May W. G., Williams G. C., Maddocks F. E. Jr. 92. Некоторые свойства пламен гомог. газовых смесей, стабилизированных стержнем. Williams G. C., Shipman C. W. 93. Влияние т-ры стабилизатора на стабильность пламени. Russi M. J., Cornet I., Cornog R. 94. Влияние геометрии стабилизатора на эффективность горения в трубчатых горелках. Wilkerson E. C., Fenn J. B. 95. Инженерное применение исследований по горению в прямоточных двигателях. Friedman J., Bennet W. J., Zwick E. B. 96. Диффузионные пламена. Barr J. 97. Проблема турбулентной диффузии в пламени. Yagi S., Saji K. 98. Гетерог. горение газов в вихревой системе. Hottel H. C., Person R. A. 99. Ширина зоны турбулентных пламен в камерах. Thring M. W., Newby M. P. 100. Миним. ширина фронта пламени при стабильном горении и максим. значение средней по времени скорости выделения энергии в стадии сгорания для р-ции второго порядка в газе при постоянном давлении Wohlenberg W. J. 101. Турбулентные диффузионные пламена. Sawai I., Kunugi M., Jinno H. 102. Соотношение между измерениями отборными трубками и флюктуациями конц-ии в турбулентной газовой струе. Richardson J. M., Howard H. C., Smith R. W., Jr. 103. Изучение горения капель в струе топлива. Горение отдельных капель топлива. Godsave G. A. E. 104. Изучение горения в системе капля — пар. Gregory C. A., Calcote H. F., Jr. 105. Эксперим. изучение горения отдельных капель топлива в воздухе при давлении до двадцати атмосфер. Hall A. R., Diederichsen J., 106. Горение жидких топлив. Spalding D. B. 107. Высокочастотная нестабильность горения в ракетах с распределенным горением. Crocco L., Sin-I. Cheng. 108. Эксперим. исследование нестабильности горения в ракетных моторах. Ellis H., Odgers I., Stosick A. J., Van De Verg N., Wick R. S. 109. Смешение и горение двух концентричных потоков жидкости. Charyk J. V., Glassman I., John R. R. 110. Нестабильность горения в ракетах с твердым горючим. Smith R. P., Sprenger D. F. 111. Пиротехнич. свистки. Maxwell W. R. 112. Форсированные пламена в камере сгорания двигателя. Yamazaki K., Iinuma K. Ю. Б.

6430. Гашение пламени в прямоугольной горелке с переменным зазором в зависимости от давления для различных смесей пропан—кислород—азот. Берлад (Flame quenching by a variable-width rectangular-channel burner as a function of pressure for various propane—oxygen—nitrogen mixtures. Berlad A. L. J. Phys. Chem., 1954, 58, № 11, 1023—1026 (англ.)

Исследовалось влияние отношения $C_3H_8 : O_2$ и конц-ии O_2 в смеси с $N_2(\alpha)$ на величину тушащего зазора d между стенками прямоугольной горелки. Для каждой смеси и данного зазора определяется предельное наивысшее давление $P_{пред}$, при котором не происходит обратного проскока пламени. Из зависимости $P_{пред}$ от состава смеси для различных α определяются значения r в ф-ле $d \sim p^{-r}$; $r \approx 1$ и мало изменяется с α. Теория (см. реферат 6429, доклад 40), объясняющая тушение пламени диффузией и рекомбинацией на стенке атомов и радикалов, приводит к зависимости $\lg \Sigma p_i / D_i = m \lg p + \text{const}$, где $m = 2r - 1$; P_i — парц. давления H, O и OH, вычисленные из термодинамич. равновесия, D_i — диффузионные коэфф. для их диффузии в свежий газ. Вычисленные из диффузионной теории значения r и d совпадают с измеренными; однако авторы не исключают возможности такого же совпадения и для расчета по тепловой теории. А. С.

6431. Измерение скорости горения углеводородо-воздушных смесей с помощью горелки с соплом. Гарнер, Лонг, Торли (Measurement of the burning velocities of hydrocarbon-air mixtures using a nozzle burner. Garner F. H., Long R., Thorley B.), Fuel, 1954, 33, № 4, 394—405 (англ.)

Продолжая опыты с цилиндрич. горелкой (см. реф. 6429, доклад 49), авторы провели измерения нормальной скорости горения V_b в горелке с соплами, дающими постоянную скорость газа на ~80% диаметра сопла и на расстоянии до 3,2 *см* от его края. V_b определяется из ур-ния $V_b = U \sin \alpha$, где U — непосредственно измеренная скорость газа в данной точке поверхности конуса, соответствующая значению радиуса r, α — угол между линией тока с поверхностью конуса. Результаты представлены в виде кривых изменения V_b от r/R, где R — радиус горелки при фотографировании конуса пламени в прямом свете, теневым и шлирен-методом. В горелке с соплом для бензольно-воздушных смесей получены более постоянные значения V_b по сравнению с цилиндрич., но зависящие, по невыясненной причине, от секундного расхода газа. При-

XUM

ведено изменение V_b для пропано-воздушных смесей от 80 до 110% от стехиометрич. состава, с т-рой подогрева смеси от 30 до 130°. Несмотря на то, что в горелке с соплом достигаются параллельность конусов пламени, регистрируемых по свечению и шлирен-методом, и достаточная близость измеренных по ним значений V_b, авторы считают, что горелка с соплом, так же как и цилиндрич. непригодна в качестве метода точного измерения нормальной скорости горения. А. С.

6432. Спектры детонационных пламен. Шпенер, Вагнер (Spektralaufnahmen von Detonationsflammen. Spener G., Wagner H. G.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **2**, № 5-6, 312—319 (нем.)

Сняты спектры детонационного пламени смеси $2H_2 + O_2$ в латунной трубе длиной 1—2 *м* и диам. 13 *мм* с зажиганием искрой у закрытого конца, обращенной открытым концом к спектрографу, защищенному кварцевым окном. При наличии открытого конца устраняется образование отраженной волны с более высокой, чем в детонационной волне, т-рой, но однако вместе со свечением детонационной волны в спектрограф попадает излучение продуктов сгорания. Отмечены значительные различия между спектрами детонационной волны и пламени той же смеси в автогенной горелке: в спектре детонационной волны сильно выравнено распределение интенсивностей между полосами OH; на спектр полос OH наложены интенсивные полосы Шумано — Рунге ($O_2^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$), усиливающиеся с обогащением смеси O_2 напр., в смеси $H_2 + O_2$. Приблизительная оценка дает для ротационной т-ры в пламени горелки 2600± ±400° K, в детонационной волне ~6000° K для той же группы линий от P_1 (24) до P_2 (35) для колебательной т-ры от 6000—8000° K до 14 000—18 000° K для различных уровней, при равновесной трансляционной т-ре 3700° K. В спектре детонации смеси $C_2H_4 + 3O_2$ на полосы OH, CH, C_2 наложено интенсивное сплошное излучение. А. С.

6433. Сравнение спектров ударных волн, пламен и детонации. Фэрберн, Гейдон (Comparison of the spectra produced by shock waves, flames and detonation. Fairbairn A. R., Gaydon A. G.), Nature, 1955, **175**, № 4449, 233—254 (англ.)

Экспериментально исследовались спектры чистых углеводородных газов при нагревании ударной волной, образующейся в ударной трубке при разрыве диафрагмы. Для увеличения яркости свечения некоторые горючие газы исследовались в смеси с Ar. Сравнивались спектры взрывов одних и тех же горючих смесей от ударной волны и искрового воспламенения. У смесей $C_2H_4 + O_2$ и $C_2H_2 + O_2$ эти спектры различаются: при искровом воспламенении полосы OH получаются более яркими, а при воспламенении ударной волной более яркими получаются полосы HCO и OH. Спектр взрыва от искрового воспламенения аналогичен спектру устойчивого пламени, но в первом случае наблюдаются посторонние полосы, которые усиливаются при увеличении давления. Яркость полос OH и слабость полос CH во взрыве от ударной волны позволяют предполагать бо́льшее термич. возбуждение ударной волной и, возможно, некоторое изменение в механизме сгорания. П. М.

6434. Об изменении скорости детонации с диаметром заряда. Мансон, Генош (Interprétation de la variation de la célérité des ondes explosives avec le diamètre des charges. Manson Numa, Guénoche Henri), C. r. Acad. Sci., 1955, **240**, № 12, 1318—1320 (франц.)

Высказана гипотеза о том, что уменьшение скорости детонации газовых смесей в трубках связано с наличием вдоль стенок трубы слоя газа, в котором хим. р-ция в волне частично или полностью подавляется. Выведена упрощенная ф-ла, связывающая изменение скорости детонации с толщиной периферийного слоя газа, которая для водородо-воздушных смесей дает качеств. согласие с измерениями авторов. Сделана попытка рассчитать величину предельного диаметра для ацетилено- и пропано-кислородных смесей в зависимости от состава. Эти результаты следует рассматривать как предварительные, так как нет эксперим. данных по воздушным смесям. Ю. Б.

6435. Исследование взрывов при высоких давлениях. I. Предварительные опыты с сжатием ацетилена и его смесей с другими газами. Кияма, Осуги, Тераниси (Studies on the explosions under high pressures. I. The preliminary experiments on the compressions of acetylene and its mixtures with other gases. Kiyama Ryo, Osugi Jiro, Teranishi Hiroshi), Rev. Phys. Chem. Japan, 1953, **23**, № 2, 43—48 (англ.)

Взрывы C_2H_2 и его смесей с O_2 и воздухом от сжатия исследовались, в связи с проблемой взрывобезопасности при промышленном применении C_2H_2, в стальной бомбе адиабатич. сжатия диам. 5 и 10 *мм*, с регистрацией давления емкостным дифференциальным манометром и электромагнитным осциллографом. Электрич. обогревом устанавливалась начальная т-ра, а вспомогательным компрессором — начальное давление в бомбе. В C_2H_2 и его смеси с воздухом не наблюдается изменений при начальных т-рах <250°. Взрыв смеси, содержащий 54% C_2H_2 и 46% O_2, регистрируется при начальной т-ре 270°, давл. 10,9 *атм*, давлении конца сжатия 56,1 *ат* и длительности сжатия 0,7 сек. По деформации поршня и бомбы давление взрыва оценивается 3500—4500 *ат*. А. С.

6436. Уравнение состояния продуктов детонации конденсированных взрывчатых веществ. Мурган (An equation of state for the detonation of condensed explosives. Murgai M. P.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1954, **20**, № 5, 548—553 (англ.)

Для ур-ния состояния (УС) $pv/nRT = 1 + nb/v + n^2c/v^2 + \psi(v/n)$ применяется полуэмпирич. метод определения коэфф. b, c и ψ: для продуктов детонации ВВ коэфф. b и c рассчитываются по Корнеру (Corner J. Proc. Phys. Soc, 1946, 58, 737), а величина ψ определяется из совместного решения УС и ур-ний гидродинамич. теории детонации с использованием эксперим. значений скорости детонации. Такой расчет проделан для ТЭН, состав продуктов которого известен и определяется, в основном, равновесием водяного газа, а число молей не меняется с давлением и т-рой. Согласно расчету для плотностей заряда, больших 0,25 $e/см^3$, УС имеет вид: $pv/nRT = 1 + 31{,}46\,n/v + 6985\,(n/v)^2$. В таком же виде оно применяется к другим ВВ. Для продуктов детонации в-в с положительным кислородным балансом n берется непосредственно по хим. составу ВВ, для продуктов ВВ с нулевым кислородным балансом необходимо учитывать равновесие водяного газа, а для ВВ с отрицательным кислородным балансом необходимо рассчитывать равновесие и между другими компонентами. Расчеты с использованием УС в приведенном виде дают скорости детонации, довольно хорошо совпадающие с эксперим. Отклонения объясняются отличием зависимости $\psi(v/n)$ для различных ВВ от соответствующей зависимости для ТЭН. А. Г.

6437. Время реакции литого тринитротолуола как функция скорости охлаждения заряда. Эванс, Трантер (Reaction time of cast trinitrotoluene as a function of the rate of charge cooling. Evans W. M., Tranter T. C.), Nature, 1954, **174**, № 4441, 1100—1101 (англ.)

Исследовалась скорость детонации (СД) тринитротолуола, отлитого в медные цельнотянутые трубки с внутренними диам. 38,51 и 76 *мм* с двумя различными скоростями охлаждения заряда. СД для быстро охлажденных зарядов возрастала с увеличением заряда значительно меньше, чем для медленно охлажденных. Исходя из теоретич. представлений, был проведен расчет, который показал, что для медленно охлажденных зарядов имеет место 10-кратное увеличение времени р-ции. Для заряда, имеющего слои с различными размерами кристаллов (в зависимости от скорости охлаждения), СД будет определять слой, имеющий наименьшие кристаллы, независимо от того, находится он в центральной или во внешней части заряда. В зарядах с оболочкой этот слой не находится в какой-либо зависимости от размера заряда. Ю. Б.

6438. Исследование кинетики термического разложения оксалата марганца. Белькевич П. И., Чистова Л. Р., Уч. зап. Белорус. ун-та, 1954, № 20, 84—97

Показано, что кристаллогидраты $MnC_2O_4 \cdot 2{,}5H_2O$ (I) и безводный MnC_2O_4 (II) разлагаются по ур-нию: $MnC_2O_4 \rightarrow MnO + CO + CO_2$. Кинетика термич. разложения I изучалась в вакууме при т-ре 330—360°. С ростом т-ры время достижения максим. скорости (МС) уменьшается, а % разложения в-ва при МС р-ции возрастает. Зависимость доли прореагировавшего в-ва от времени имеет типичный для автокаталитич. р-ций S-образный вид, а на зависимости скорости от времени наблюдаются два максимума — в начале р-ции и при 50% разложения. Наличие 1-го максимума авторы объясняют процессом обезвоживания. Кинетика разложения I описывается ур-нием Колмогорова — Ерофеева $\alpha = 1 - \exp[-kt^n]$ за исключением 3—7% начального разложения, осложненного процессом дегидратации (α — доля прореагировавшего в-ва). Кинетика разложения безводн. II изучалась при т-ре 330—350°. МС разложения II значительно выше МС разложения I и достигается за более короткое время. Это указывает на тормозящее влияние паров воды на кинетику разложения I. Кинетика разложения II на всем протяжении р-ции описывается топокинетич. ур-нием Ерофеева — Белькевича $1/(1-\alpha)^{s-1} - 1 = kt^n$ (s для данной р-ции равно 3). В. П.

6439. Кинетика образования аммиаката сернокислого кадмия. Павлюченко М. М., Уч. зап. Белорус. ун-та, 1954, № 20, 71—83

Кинетика образования аммиаката безводн. сернокислого кадмия изучалась в интервале т-р 0—100° волюмометрич. методом. При давлении аммиака 727 *мм* и т-рах 0, 8, 18° к молекуле соли присоединяется 6 молекул NH_3, при 36, 55 и 69° 5 молекул NH_3 и при 83 и 100° 2 молекулы NH_3. При всех т-рах скорость р-ции максимальна в начальный момент и убывает с течением времени. Установлено уменьшение скорости р-ции с повышением т-ры, связываемое автором с распадом двойных молекул $NH_3{=}NH_3$, при взаимодействии с которыми, судя по полученной зависимости скорости р-ции от давления NH_3, протекает р-ция образования аммиаката. Показано, что индифферентные газы не влияют на скорость р-ции, и, следовательно, диффузионный процесс поступления аммиака к границе раздела не является лимитирующей стадией. Скорость суммарного процесса определяется скоростью образования комплексного соединения. В. П.

6440. Реакции твердых тел. Часть II. Реакция между перхлоратом калия, иодатом калия и различными формами углерода. Гофман, Патаи (Reactions between solids. Part II. The reaction between potassium perchlorate, potassium iodate, and different forms of carbon. Hoffmann Eliahu, Patai Saul), J. Chem. Soc., 1955, June, 1797—1802 (англ.)

Продолжая начатое ранее (часть I, Patai, Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5098) исследование р-ций твердых тел, авторы с помощью методики, описанной ранее (Patai, Experientia, 1952, **8**, 76), изучали влияние различных физ. факторов на скорость р-ции твердых $KClO_4$ (I) и KJO_3 (II) с активными углями двух сортов разной зольности при т-рах 319—367°. Смачивание образцов при таблетировании и увеличение давления прессования от 1125 до 2250 *кг/см²* повышают скорость р-ции на 20—25%. Большее ускорение р-ции происходит при уменьшении крупности частиц от 0,0965 до 0,068 *мм*, повышении т-ры на 24° и уменьшении содержания I в смесях от 2 до 0,25 и II от 1,33 до 0,33 моля на 1 моль угля. При стоянии смоченных образцов скорость р-ции снижается, достигая через 6—9 месяцев величины, характерной для несмоченных образцов. Влияние физ. факторов объясняется изменением величины поверхности контакта реагентов. Предложено эмпирич. ур-ние кинетики процесса $dx/dt = k(a-x)^{2/3}/r^2x^{1/3}$, где x — убыль I за время t; a — начальное кол-во I в *молях/г-атом* углерода; r — радиус частицы I. Это ур-ние справедливо при изменении содержания окислителя в 4—8 раз при т-рах 343—379°. И. Т.

6441. Проблемы и перспективы развития каталитической химии. Баландин А. А., Вестн. АН СССР, 1955, № 6, 19—23

Рассмотрены области применения катализа; показано значение для практики поблемы подбора катализаторов и изложены пути к ее разрешению при использовании современных теорий катализа. И. Т.

6442. Проблемы и результаты в области твердых и смешанных катализаторов. Риненкер (Probleme und Ergebnisse auf dem Gebiet fester Katalysatoren und Mischkatalysatoren. Rienäcker G.), Wiss. Z. Univ. Rostock, 1952/1953, **2**, № 2, 71—74 (нем.)

Обзор. И. Х.

6443. Применение изотопных методов при изучении катализаторов. Жаброва Г. М., Успехи химии, 1955, **24**, № 5, 598—612

Обзор. Библ. 76 назв. А. Ш.

6444. Микрохимия поверхности катализатора и ее влияние на каталитическую активность. Жаброва (La microchimie de la surface du catalyseur et son influence sur l'activité catalytique. Jabrova G. M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 11—12, 769—776 (франц.)

Обзор. Библ. 31 назв. А. Ш.

6445. Полупроводники и катализаторы. I. Сато, Такэси (半導體と觸媒. 1. 佐藤俊夫, 高石哲男), 化學の領域, Kagaku-no ryoiki, J. Japan. Chem., 1955, **9**, № 1, 46—55 (япон.)

Обзор. А. Ш.

6446. Некоторые вопросы электронной теории катализа на полупроводниках. Волькенштейн Ф. Ф., Пробл. кинетики и катализа, 1955, **8**, 79—96

Излагаются основные результаты ряда теоретич. исследований автора по электронной теории катализа. В. С.

6447. Об электронном механизме окислительно-восстановительного катализа. Рогинский С. З., Пробл. кинетики и катализа, 1955, **8**, 110—140

Дается классификация контактных р-ций: 1) р-ции окислительно-восстановительного типа, для которых характерно наличие электронных переходов в стадийной схеме; 2) кислотно-основные р-ции, в механизме которых существенную роль играют протонные переходы и ионизация. Для катализаторов р-ций окислительно-

восстановительного типа характерны наличие окраски в видимой части спектра и заметная электропроводность. Автор подчеркивает особую роль переходных элементов в окислительно-восстановительном катализе. Рассматривая электронный механизм контактных окислительно-восстановительных р-ций, автор переносит на случай гетерогенных р-ций представления о прямых электронных переходах, существующие в гомогенной химии (приобретение электрона при окислении, потеря электрона при восстановлении). Контакт является переносчиком электрона от одного иона к другому. На поверхности реальных неоднородных электронных проводников обычно имеются акцепторные участки, обладающие повышенным сродством к электрону (восстанавливающие), и донорные участки, легче других отдающие свои электроны (окисляющие). Подробно рассматривается механизм каталитич. разложения H_2O_2, а также некоторых других р-ций. Показано существование каталитич. р-ций с прямыми завершенными электронными переходами и образованием насыщ. и радикальных ионов в качестве промежуточных поверхностных соединений. Ф. В.

6448. О связи между каталитическими свойствами поверхности полупроводника и его объемными электронными свойствами. Волькенштейн Ф. Ф., Сандомирский В. Б., Пробл. кинетики и катализа, 1955, **8**, 189—197

Теоретически исследуется вопрос об определении конц-ий свободных электронов (n_1') и дырок (n_2') (свободные валентности) в поверхностных зонах полупроводника и выясняются факторы, от которых эти конц-ии зависят. Показано, что n_1' и n_2' связаны с электронными свойствами объема полупроводника. Рассматриваются два предельных случая: 1) свойства поверхности не зависят от объема (достаточно маленькие кристаллы); 2) свойства объема не зависят от поверхности (не слишком малые кристаллы). Показано, что в первом случае n_1 и n'_2 и реакционная способность адсорбированных атомов зависят от степени заполнения поверхности адсорбированными атомами, а во втором случае от природы и конц-ии примеси в объеме полупроводника. В. С.

6449. Основные проблемы теории гетерогенного катализа и пути их решения. Ройтер В. А., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 2, 143—148

Автор относит к основным проблемам науки о катализе: 1) изучение кинетики каталитич. р-ций; 2) получение катализаторов с максимально развитой и стабильной поверхностью; 3) выяснение природы каталитич. ускорения. Для понимания сущности катализа необходимо оценить специфич. для катализа взаимное влияние различных элементарных р-ций при их одновременном протекании на катализаторе. Для иллюстрации неправильности подхода к катализу как к ряду чередующихся во времени стадий автор ссылается на изотопные данные, полученные в его лаборатории при изучении каталитич. окисления CO на CuO (Туровский Г. Я., Вайнштейн Ф. М., Докл. АН СССР, 1951, **78**, 1173). М. С.

6450. О цепных механизмах в гетерогенном катализе. Воеводский В. В., Пробл. кинетики и катализа, 1955, **8**, 97—109

Общая концепция о возможности цепного протекания гетерог. процессов [Н. Н. Семенов, Успехи химии, 1951, **20**, 673] дополнена представлением об определяющем влиянии повышенных конц-ий радикалов на скорость цепного процесса. Рассмотрены вопросы о катализе элементарных актов продолжения цепей, определяющих направление процесса, и р-ций зарождения и обрыва цепей, определяющих его скорость. В. В.

6451. Об измерении кислотно-щелочных свойств поверхности. Крылов О. В., Фокина Е. А., Пробл. кинетики и катализа, 1955, 8, 248—255

Более полно изложены основы предложенного ранее адсорбционного метода характеристики щел. свойств окисных катализаторов (РЖХим, 1955, 42632); приведены подробные колич. данные по адсорбции и десорбции C_6H_5OH и пиридина при различных т-рах на большой серии окисных катализаторов. Указывается, что аналогичный метод может быть применен для оценки электронных свойств каталитич. поверхности; в связи с этим в настоящей работе было изучено влияние адсорбции электронно-донорного в-ва (Hg) и электронно-акцепторного в-ва (O_2) на каталитич. свойства BeO, ZnO и CdO. М. С.

6452. Дискуссия [по докладам на Совещании по электронным явлениям в катализе и адсорбции]. Баландин А. А., Бонч-Бруевич В. Л., Бореесков Г. К., Волькенштейн Ф. Ф., Еловович С. Ю., Кавтарадзе Н. Н., Кейер Н. П., Киселев А. В., Красильщиков А. И., Ляшенко В. И., Пшежецкий С. Я., Рогинский С. З., Ройтер В. А., Сандомирский В. Б., Семенов Н. Н., Слинько М. Г., Пробл. кинетики и катализа, 1955, **8**, 68—76, 145—162, 198—205, 233—240

6453. Резолюция совещания по электронным явлениям в катализе и адсорбции.— Пробл. кинетики и катализа, 1955, **8**, 256—257

6454. Каталитическое окисление окиси углерода на CdO, Fe_2O_3 и их смесях. Риекеккер, Буххольц (Katalytische Oxydation des Kohlenmonoxyds an CdO, Fe_2O_3 und ihren Mischungen. Rienäcker G., Buchholz E.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 3, 108 (нем.)

Краткое сообщение о результатах эксперим. исследования каталитич. свойств CdO при добавлении 0,64 мол.% Fe_2O_3 и каталитич. свойств Fe_2O_3 при добавлении 0,4 мол.% CdO. Наблюдавшиеся изменения каталитич. активности по отношению к окислению CO авторы объясняют изменением полупроводниковых свойств катализаторов. И. Х.

6455. Замечание о катализе металлами. Абель [Notiz über Metallkatalyse (Kurze Mitteilung). Abel E.], Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 1, 190—192 (нем.)

С позиций предложенной ранее схемы каталитич. превращений на металлич. поверхностях (РЖХим, 1955, 25806) автор предлагает для описанного Виландом (Wieland H., Ber. dtsch. chem. Ges., 1912, **45**, 685) «Каталитич. превращения SO_2 в H_2SO_4 с выделением элементарной S» на Pd-черни в отсутствие O_2 новый механизм через перенос электронов поверхностью катализатора (М), включающий следующие стадии (в скобках приведены вероятные к-ты): 1) $SO_3^{2-} + SO_2 - M \rightarrow SO_3^-$ (HSO_3; $H_2S_2O_6$) + SO_2^- (HSO_2;$H_2S_2O_4$), 2). $SO_3^- + SO_2^- \rightarrow SO_3(H_2SO_4) + SO_2^{2-}$ (H_2SO_2), 3) $H_2SO_2 \rightarrow S + 2OH$, 4) $SO_3^{2-} + OH \rightarrow SO_3^- + OH^-$, (5) $SO_3^- + OH \rightarrow SO_3(H_2SO_4) + OH^-$. Ход р-ции можно также описать редоксисистемой: $2S^{IV} \rightarrow S^V + S^{III} \rightarrow S^{VI} + S^{II}$; $S^{IV} + S^{II} \rightarrow S + S^{VI}$. Б. З.

6456. Активность никелевых катализаторов Ренея. Карабинос, Лим (Activity of Raney nickel catalysts. Karabinos J. V., Lim E. C.), Sci. Counselor, 1955, **18**, № 1, 18, 33 (англ.)

Активность и стабильность (при хранении в течение 6 месяцев) 4 образцов скелетных Ni-катализаторов проверялись по скорости восстановления D-глюкозы в полиатомные спирты при кипячении ее в 70%-ном C_2H_5OH.

Начальная активность и стабильность оказались более высокими у трех образцов, полученных выщелачиванием при более низкой т-ре, и значительно ниже у образца, отработанного NaOH при 115—120°. В. Щ.

6457. **Реакция между хлором и сероводородом на окиси алюминия. Кхундкар, Ракибоддовла** (Reaction between chlorine and hydrogen sulphide over alumina catalyst. Khundkar M. H., Rakiboddowla M d.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 2, 75—81 (англ.)

Исследовано влияние соотношения реагентов, т-ры, р-ции объемной скорости газов и т-ры предварительной прокалки катализатора на кинетику катализируемой Al_2O_3 р-ции между H_2S и Cl_2, приводящей к образованию элементарной серы S. Для получения оптимальных выходов S соотношение $H_2S : Cl_2$ должно быть больше стехиометрич. (1 : 1) на ~8 мол.% ввиду частичного образования хлоридов серы, особенно при низкой т-ре. Повышение т-ры р-ции от 200 до 400° увеличивает выход S от 29 до 75 вес.%. При дальнейшем повышении т-ры р-ции, а также при повышении т-ры предварительной прокалки Al_2O_3 выше 400° (450—800°) выход S и активность катализатора снижаются. Максим. выход S (88,3%) получается при 400° и объемной скорости по H_2S 23,6 *мл/час*, линейно снижаясь с возрастанием объемной скорости. Аналогичные результаты получены с природным бокситом, обладающим более низкой каталитич. активностью, чем приготовленный авторами катализатор. В. Щ.

6458. **Применение количественных диффракционных методов к исследованию роста кристаллов гидроокиси никеля. Лонге-Эскар, Мерииг** (Application des méthodes quantitatives de diffraction à l'étude du phénomène de croissance cristalline dans l'hydroxyde de nickel. Longuet-Escard J., m-me, Méring J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 9, 440—445 (франц.)

На основании рентгенографич. и электронографич. исследований структуры осадков $Ni(OH)_2$, свежеприготовленных и после старения, авторы считают, что первоначально получаются хорошо окристаллизованные тончайшие частицы $Ni(OH)_2$, по мере старения срастающиеся по граням 001, захватывая ионы, адсорбированные на этих гранях. Это приводит к периодич. нарушениям межплоскостных расстояний; толщина адсорбированного слоя ионов OH^- порядка 9—12 А, а ионов Cl^- 12 А, в то время как нормальное межплоскостное расстояние для $Ni(OH)_2$ $c = 4{,}6$ А. Получавшиеся в результате старения (8—15 дней) кристаллиты в среднем состояли из 3—4 слоев. В. В.

6459 Д. **Исследование катализаторов для окисления углеводородов. Андерсон** (Evaluation of catalysts for hydrocarbon oxidation. Anderson John Ernest. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 364 (англ.)

См. также: Реакционная способность и строение 6097, 6098. Кинетика и механизмы р-ций 6690, 6691, 6699, 7000, 7002, 7003, 7005—7009. Гетерогенный катализ 6744, 6745, 6747, 6748, 6754, 6758, 6770, 6972

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

6460. **Приготовление твердых растворов свободных радикалов при комнатной температуре. Бейл, Роз-Иппес** (Preparation of solid solutions of free radicals at room temperature. Biyl D., Rose-Innes A. C.), Nature, 1955, **175**, № 4445, 82—83 (англ.)

Описан метод создания свободных радикалов в тонких пленках из органич. стекла. Р-р N, N′-тетраметил-*n*-фенилендиамина (I) и метилметакрилата (II) в $CHCl_3$ выливался на пластину, и растворитель выпаривался — образовывалась тонкая прозрачная пленка твердого р-ра I в II. Эта пленка облучалась УФ-светом ртутной лампы высокого давления, при этом через 5 мин. пленка становилась коричневой. Методом парамагнитного резонанса показано, что в пленке присутствуют свободные радикалы (ширина резонансного пика несколько гаусс, $g = 2{,}001 \pm 0{,}002$). Зависимость резонансного поглощения от т-ры подобна уже описанной ранее (РЖХим, 1954, 40892) для иона-радикала $(CH_3)_2N\text{-}(C_6H_4)\text{-}N(CH_3)_2^+$. Пленки чистого II, облученного УФ-светом, не парамагнитны. Подобные же результаты получены для р-ра *n*-фенилендиамина в II. Нестабильные в обычных условиях радикалы, созданные описанным способом в пленках II, сохраняются без заметных изменений в течение месяца и рекомбинируют почти полностью только через 10 месяцев. В. К.

6461. **Действие излучения на водные растворы неорганических солей. Бах Н. А.,** Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955. Заседания отд. хим. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 23—40 (резюме англ.)

Рассмотрен эксперим. материал по радиационным окислительно-восстановительным р-циям в р-рах солей железа, KJ и $NaNO_3$ под действием рентгеновских лучей с жесткостью 90 *кв* и мощностью дозы до 2000 *рентген / сек.* В р-рах $6 \cdot 10^{-3}$ *M* $FeSO_4$ в 0,4 *M* H_2SO_4 и $6 \cdot 10^{-3}$ *M* $Fe(ClO_4)_2$ в 0,8 *M* $HClO_4$, насыщенных N_2, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), измеряемый во время облучения, зависит только от достигнутого соотношения $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$. При определенной дозе устанавливается стационарный ОВП независимо от того, содержал ли р-р первоначально ионы Fe^{2+} или Fe^{3+}. Полное окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} достигается только при прекращении облучения в стационарном состоянии, повидимому, за счет образующейся H_2O_2. В р-ре, насыщенном H_2, потенциал ниже, а насыщенном O_2 выше, чем в р-ре, насыщенном N_2. В р-рах $FeSO_4$ и $Fe(ClO_4)_2$ при pH 1, насыщенных H_2 и N_2, выделяется только H_2, а при насыщении O_2 расходуется O_2 и выделяется H_2 с выходом 0,4 молекул на 100 *эв*. В 10^{-3} *M* р-рах солей Fe (3+) при pH 1,2, насыщенных H_2 и N_2, образуется H_2O_2 и выделяется H_2 и O_2 с общим выходом ~0,3. При pH 2 выход $H_2 + O_2$ понижается до 0,08. В обоих случаях наблюдается избыток H_2, по сравнению с составом гремучей смеси. Наблюдаемые эффекты в р-рах железа объяснены р-циями взаимодействия радикальных и молекулярных продуктов радиолиза воды с растворенными в-вами и каталитич. распадом образующейся H_2O_2 ионами железа. При облучении р-ров KJ образующиеся J_2 и H_2O_2 накапливаются до стационарной конц-ии, которая растет для J_2 и падает для H_2O_2 с ростом конц-ии KJ в интервале 10^{-3} — 1*M*. Газ, выделяющийся практически с постоянной скоростью, по составу близок к гремучей смеси, выход которой не зависит от того, каким газом насыщается р-р. Выделение гремучей смеси, повидимому, связано с каталитич. действием ионов J^- на H_2O_2, образующуюся по радиационному молекулярному механизму. Облучение р-ров $NaNO_3$ приводит к образованию двух основных продуктов — NO_2^- и H_2O_2, с выходами $G_{NO_2^-} = 2{,}4$ и $G_{H_2O_2} = 3$ в 1 *M* р-ре. В интервале конц-ий 0,01 — 3*M* и pH 0,5—6,5 выходы NO_2^- и H_2O_2 растут с ростом конц-ии и pH, а при pH 8—13 выходы

XUM

остаются постоянными. Выход O_2 равен 2,4. Образование NO_2^- объясняется р-циями $NO_3^- + H \rightarrow NO_2 + OH^-$, $NO_2 + H \rightarrow NO_2^- + H^+$ или $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + H$. HNO_3. Для объяснения высоких истинных выходов NO_2^- и H_2O_2 привлечено участие в р-ции возбужденных молекул воды. Измерение ОВП р-ров $NaNO_3$ во время облучения показало, что, кроме NO_2^- и H_2O_2, в системе образуются сильные восстановители, которые при дальнейшем облучении окисляются. П. Д.

6462. О фотолизе ферроцианида калия в водном растворе. Эмшвиллер, Легро (Sur la photolyse du ferrocyanure de potassium en solution aqueuse. Emschwiller Guy, Legros Jacqueline, m-lle), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 22, 1491—1493 (франц.)

Квантовый выход р-ции $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (I) $\rightarrow [Fe(CN)_5]^{3-}$ (II) $+ CN^-$, определенный при помощи хим. актинометра с оксалатом уранила, при конц-ии I 1/2 *M*, 20° и длине волны 366 *мμ*, равен 0,44. Квантовый выход не зависит от конц-ии I и pH. Температурный коэфф. р-ции невелик. При малых конц-иях I обнаруживается обратная р-ция II с CN^-. Обратная р-ция бимолекулярна, константа скорости пропорциональна $[(I)]^{-2}$, энергия активации равна 25,0 *ккал/моль*. Д. К.

6463. Фотолиз гексафторазометана. Дейси, Янг (Photolysis of hexafluoroazomethane. Dacey J. R., Young D. M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1302—1304 (англ.)

При облучении гексафторазометана светом ртутной лампы (λ 2537 А) в кварцевом сосуде длиной 10 *см* и диам. 5 *см* наблюдалось образование азота, гексафторэтана, перфтортетраметилгидразина и перфторгексаметилтетразина. При возрастании давления увеличивается выход продуктов с большим мол. весом. Авторы считают, что р-ция идет по радикальному механизму (с энергией активации 8700 *кал/моль*). Радикал CF_3, образующийся при фотолизе, на первой стадии либо присоединяется по месту двойной азотной связи к гексафторазометану, образуя гидразорадикал, либо рекомбинирует с другим радикалом CF_3, образуя гексафторэтан. CF_3 не может разорвать связь C—N (по крайней мере при комнатной т-ре) у гексафторазометана, а также оторвать атом F у какой-либо молекулы, содержащей группу CF_3 (в реакции не был обнаружен CF_4). При низких давлениях образование гексафторэтана идет быстрее, что, по мнению авторов, указывает на гетерогенный характер этого процесса. В. П.

6464. Фотоизомеризация некоторых хлорнитрозотерпенов. Хоп, Митчелл (The photoisomerisation of some chloronitroso-terpenes. Hope A. J. N., Mitchell Stotherd), J. Chem. Soc., 1954, Dec. 4215—4218 (англ.)

При облучении в р-ре C_2H_5OH желтым светом от Hg-лампы высокого давления 2-хлор-2-нитрозопроизводные пинокамфана, карена и *п*-ментана проявляют небольшое батохромное расщепление полосы поглощения нитрозогруппы. Их кривые вращательной дисперсии не обращаются при облучении, в отличие от 2-хлор-2-нитрозокамфана (РЖХим, 1955, 9241). Эти результаты и кинетич. измерения уд вращения показывают, что в каждом случае осуществляется изомерный переход от нормального к изостроению. Предложены конфигурации изомерных форм. А. Р.

6465. Отношения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции в ряду фталимидов. Зелинский В. В., Колобков В. П., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 2, 241—244

Для р-ров 34 производных фталимида в различных р-рителях измерены отношения квантового выхода фосфоресценции к квантовому выходу флуоресценции при —180°. Значения отношения изменяются в широких пределах и сильно зависят от рода р-рителя. Рассмотрение результатов и, в частности, сопоставление полученных данных со сведениями об абсолютных значениях квантового выхода флуоресценции р-ров приводит авторов к выводу, что тушение флуоресценции, вследствие перехода молекулы из возбужденного синглетного состояния в триплетное, имеет место лишь в отдельных случаях и что, как правило, потеря энергии возбуждения происходит в возбужденном синглетном состоянии. Отмечено, что при использовании сведений о значениях выхода люминесценции для изучения строения молекул, необходимо учитывать все факторы, вызывающие уменьшение выхода. Б. Н.

6466. О флуоресценции адсорбированных красителей в особенности акридинового оранжевого на окиси алюминия. Бандов (Über die Fluoreszenz von adsorbierten Farbstoffen, insbesondere von Acridinorange an Aluminiumoxyd. Bandow Fritz), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **1**, № 1—2, 63—68 (нем.)

Цвет флуоресценции акридинового оранжевого, адсорбированного на Al_2O_3 изменяется от зеленого до красного при увлажнении препарата или увеличении в нем конц-ии красителя. Добавка бензола к водосодержащим препаратам, так же как и обезвоживание, изменяет цвет флуоресценции от красного до желтозеленого. Наблюдаемые явления объясняются ассоциацией и диссоциацией молекул красителя в различных условиях. Аналогичные результаты получены с другими красителями. А. Т.

6467. Некоторые закономерности механизма и кинетики простейших радиационно-химических реакций (образование озона и окисление азота). Пшежецкий С. Я., Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955. Заседания Отд. хим. н., М., Изд-во АН СССР, 1955, 64—78 (резюме англ.)

Обсуждается вопрос о роли процессов ионизации и возбуждения в радиационных р-циях образования O_3 и окисления N_2 под действием γ-излучения Co^{60}, и электронов с энергией 200—300 *кэв* и 0—400 *эв*. При облучении жидкого O_2 быстрыми электронами был получен выход в 15 молекул O_3 на 100 *эв* поглощенной энергии или 5 молекул O_3 на одну пару ионов кислорода. Близкие результаты были получены и для γ-излучения. Выход окислов азота составлял около 1,5 молекул на 100 *эв* при облучении жидких азото-кислородных смесей быстрыми электронами. Р-ция окисления N_2 в газовой фазе при давлении порядка 0,1 *мм* рт. ст. начинает идти при энергии электронов в 16,2 *эв*; заметное ускорение р-ции наблюдается выше 24 *эв*. Выход NO_2 на один ион азота составляет около 2 молекул. Скорость р-ции пропорциональна вероятности ионизации азота и описывается ур-нием второго порядка. Полученные данные указывают, что в образовании O_3 доминирующими являются, вероятно, процессы возбуждения молекул O_2, приводящие к р-циям: $O_2^* + O_2 \rightarrow O_3 + O$ и $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$. Р-ция окисления N_2 связана, повидимому, с ионизацией. Возможны непосредственное взаимодействие молекулярных ионов азота с молекулами O_2, а также р-ции атомарного азота с кислородом: $N_2^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + NO$; $N_2^+ + O_2 \rightarrow NO^+_2 + N$; $N + O_2 \rightarrow NO + O$; $N + O_2 + M \rightarrow NO_2 + M$. Полученные результаты не дают указаний на значительную роль ионизации и диссоциации молекул O_2. М. Д.

6468. О свечении гидразида триаминофталевой кислоты. Климовская К. Л., Вишневский В. Н., Шмаевский В. Е., Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 6, 694—695

Исследована хемилюминесценция при окислении белого (I) и желтого (II) гидразида триаминофталевой к-ты действием H_2O_2 и $K_3[Fe(CN)_6]$ в щел. среде. Изменение интенсивности *I* свечения во времени записывалось на пленку. При увеличении конц-ии H_2O_2

($76 \cdot 10^{-6}$—$70 \cdot 10^{-3}$ *M*) при постоянных конц-иях I ($118 \cdot 10^{-5}$ *M*) и NaOH ($20{,}3 \cdot 10^{-3}$ *M*) пик кривой $I(t)$ смещается в сторону больших t; I максимальна при $[H_2O_2] \approx 3 \cdot 10^{-3}$ *M*. Наличие оптимальной конц-ии наблюдалось также и для II. Установлено, что I свечения II увеличивается почти линейно при увеличении конц-ии NaOH ($12{,}5 \cdot 10^{-3}$ — $43{,}8 \cdot 10^{-3}$ *M*) и $K_3[Fe(CN)_6]$ ($21 \cdot 10^{-5}$—$171 \cdot 10^{-5}$ *M*) при окислении H_2O_2 ($2 \cdot 10^{-5}$ *M*). Кривая $I(t)$ для I может иметь 2—3 пика, причем величина их и расположение зависят от того, в какой момент р-ции добавлялась $K_3[Fe(CN)_6]$, а также от конц-ии H_2O_2. С повышением т-ры (10—30°) предел свечения I достигается тем раньше, чем выше т-ра. При этом сокращается эффективное время свечения и меняется форма кривой. П. Н.

6469. Поверхностное и внутреннее скрытое изображение, созданное при температуре жидкого воздуха. Фалла (Les images latentes superficielle et interne formées a la température de l'air liquide. Falla Louis), Sci. et inds photogr., 1955, Ser. 2, **26**, № 3, 81—87 (франц.)

Эмульсии четырех типов экспонировали при —186 и 20° и обычным методом получали характеристич. кривые, соответствующие различным видам скрытого изображения: поверхностному (ПСИ), полному внутреннему (ПВСИ) и глубинному (ГСИ). Характеристич., кривая для ПСИ, созданного при —186°, сильно изменяется с типом эмульсии; для некоторых из них порог почернения и S_4 одинаковы при —186 и 20°, для других они сильно различаются. У одной из эмульсий обнаружена слабая соляризация для ПСИ при —186°, у других эмульсий она не наблюдается вплоть до весьма больших экспозиций. В некоторых эмульсиях ПВСИ образуется при 20° и отсутствует при —186°; в других эмульсиях ПВСИ почти одинаково при —186 и 20°. ГСИ не образуется при —186° ни в одной из эмульсий. Эмульсии, в которых при —186° не образуется ПВСИ, содержат значительное ПСИ. Результаты исследований показывают, что данные прежних работ (Berg W. F., Trans. Faraday Soc., 1943, **39**, 115), по относительным кол-вам ПСИ и ПВСИ при —186° верны только для некоторых эмульсий. Результаты интерпретируются, исходя из существующих представлений об энергетич. глубине электронных ловушек в зависимости от их расположения в эмульсионном кристалле и на основе гипотезы автора, согласно которой во время нагревания эмульсии от —186° до т-ры проявления фотоэлектроны переходят из энергетически неглубоких глубинных ловушек в более глубокие поверхностные и подповерхностные ловушки. Различия в свойствах эмульсий приписаны различиям в числе, глубине и расположении ловушек. А. Х.

См. также: Радиац. химия 6112, 7004

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

6470. Химия безводного фосфороксихлорида. Гутман (Die Chemie in wasserfreiem Phosphoroxychlorid. Gutmann V.), Österr. Chem.-Ztg, 1955, **56**, № 9/10, 126—133 (нем.)

Рассмотрены свойства сольвосистем в фосфороксихлориде, растворяющем ряд нерастворимых в воде и способных к ионным р-циям соединений. Свойства этих сольвосистем определяются равновесием $POCl_3 \rightleftarrows POCl_2^+ + Cl^-$. Кислотно-основные свойства многих в-в согласуются с представлением о том, что важнейшим процессом, протекающим в фосфороксихлориде является перенос иона хлора (хлоридотропия). Ф. М.

6471. Активности водных растворов сульфата аммония при 25°. Уишоу, Стокс (Activities of aqueous ammonium sulphate solutions at 25°. Wishaw B. F., Stokes R. H.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 9, 952—954 (англ.)

Изопиестическим методом определено давление пара р-ров $(NH_4)_2SO_4$ (I) при 25° в интервале молальных конц-ий m от 0,1 до насыщения. В качестве стандартного р-ра использован р-р NaCl. Измерено давление пара и найдена конц-ия насыщ. р-ра I. Вычислены осмотические коэфф. $\varphi = -(55{,}51/3m)\ln a_w$ (a_w — активность воды) и средние молальные коэфф. активности $\gamma_\pm$. Предполагается, что в конц. р-рах большинство сульфат-ионов ассоциировано с образованием ионных пар $(NH_4SO_4)^-$. Рассматривая в этом случае I как 1,1-электролит, авторы сравнивают осмотич. коэфф. I, NH_4Cl, H_2SO_4 и HCl (значения для сульфатов умножаются при этом на $^3/_2$). Ход кривых $\varphi(m)$ показывает, что поведение конц. р-ров I приближается к поведению 1,1-электролитов; отмечается, что ионная пара $(NH_4SO_4)^-$ значит. менее устойчива, чем ион HSO_4^-. И. Л.

6472. О поверхностном натяжении растворов сильных электролитов при высоких концентрациях. Фалькенхаген, Шмутцер (Zur Oberflächenspannung starker elektrolytischer Lösungen bei höheren Konzentrationen. Falkenhagen H., Schmutzer E.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 4, 92—93 (нем.)

Установлено наличие колич. согласия теории поверхностного натяжения сильных капиллярно неактивных электролитов с опытными данными вплоть до конц-ий 2 *M*. Расчет проведен при помощи адсорбционного ур-ния Гиббса. Для вычисления электростатич. слагаемого адсорбционной плотности частиц имеющийся метод (Onsager L., Samaras N. N. T., J. Chem. Phys., 1934, **2**, 528) дополнен предположением авторов о характере закона поверхностных сил. При расчетах использованы также полученные авторами (РЖХим, 1955, 20826) ф-лы для коэфф. активности. Н. Х.

6473. К вопросу о точности определения плотностей и молярных объемов водных растворов электролитов при больших разведениях. Руцков А. П., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 3, 463—468

Рассмотрен вопрос об ограничениях, налагаемых на точность измерения плотности водн. р-ров и вычисления молярных объемов электролитов при больших разбавлениях. Исходя из представлений о существовании на некотором предельном расстоянии от иона в весьма разб. водн. р-рах «свободной» воды, автор предлагает ур-ние для определения плотности d_x^t р-ра, процентно-весовая конц-ия которого равна p_x, при т-ре t: $d_x^t = d_0^t + [(d_l^t - d_0^t)\, p_x / p_l]$, где d_0^t и d_l^t — плотности чистой воды и р-ра предельной конц-ии p_l соответственно при т-ре t. В качестве предельной на основе опыта изучения объемных свойств р-ров автор предлагает выбрать конц-ию, равную 0,5%. Проверка ур-ния на примере р-ров KCl показала, что вычисленные плотности отличаются от найденных экспериментально (Jones, Ray, J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 187) в пределах шестого десятичного знака; сравнение вычисленных значений с эксперим. данными Лэмба и Лия (Справ. физ.-хим. и технологич. велич. Техн. энциклопедия, 1930, V, 157) для KCl и NaCl показывает, что отклонения есть только в седьмом десятич. знаке. И. Л.

6474. О механизме самодиффузии в жидкостях и его особенностях у воды. Самойлов О. Я., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 1, 125—128

Тепловое движение частиц жидкости в основном состоит из колебаний частиц внутри ячеек, образованных

ближайшими частицами, и активированных скачков из одной ячейки в другую. Показано, что следует еще учитывать перемещение ячеек как целого. В тех случаях, когда упорядоченность в расположении частиц жидкости особенно значительна (напр., в воде), это перемещение также представляет собой активированные скачки. В таких случаях коэфф. самодиффузии $D = A_1 \exp(-E_1/RT) + A_2 \exp(-E_2/RT)$, где A_1 и A_2 — коэфф., а E_1 и E_2 — энергии активации, соответственно, скачка отдельной частицы и ячейки как целого. Рассмотрены возможные направления смещений ячеек как целого в структуре воды. Показано, что в связи с особенностями структуры для воды $E_2 = E_1$. Самодиффузия в воде происходит по пустотам структуры. Результаты могут быть использованы при изучении гидратации ионов в водн. р-рах. О. С.

6475. О соотношении между подвижностями и коэффициентами самодиффузии ионов в растворах. Самойлов О. Я., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 3, 572—573

Показано, что теория активированных скачков частиц жидкостей (Wirtz K., Z. Naturforsch., 1948, **3a**, 672) приводит к ур-нию Нернста, связывающему коэфф. диффузии иона с его подвижностью. Это ур-ние остается справедливым и при учете скачков ячеек как целого (реф. 6474). О. С.

6476. Коэффициенты диффузии перхлоратов лития и калия в разбавленных водных растворах при 25°. Харнед, Паркер, Бландер (The diffusion coefficients of lithium and potassium perchlorates in dilute aqueous solutions at 25°. Harned Herbert S., Parker Herman W., Blander Milton), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2071—2073 (англ.)

Определены при 25° дифференциальные коэфф. диффузии D перхлоратов лития (I) и калия (II) методом электропроводности при молярных конц-иях 0,001—0,01. Теоретич. рассмотрение показывает, что при малых конц-иях коэфф. активности I и II должны быть приблизительно одинаковы (этот результат отличается от вывода, сделанного на основе криоскопич. измерений). Исходя из теории Онзагера — Фуосса и принимая допущение о равенстве коэффициентов активности I и II, авторы дают ур-ния, связывающие D с конц-ией р-ра. Вычисленные значения D хорошо совпадают с наблюденными. И. Л.

6477. Изучение диффузии электролитов при помощи диффракционного микрометода. II. Дифференциальные коэффициенты диффузии хлористого кадмия, сернокислого кадмия, подата калия, Cd^{++} и JO_3^- в различных средах. Гохштейн Я. П., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 8, 1417—1426

Диффракционным микрометодом определялись дифференциальные коэфф. диффузии D хлористого кадмия, сернокислого кадмия, подата калия из разб. р-ров в воду. Показано, что эксперим. значения D значительно отличаются от вычисленных по теории Онзагера — Фуосса. Изучалась диффузия Cd^{2+} и JO_3^- в постороннем электролите в условиях, близких к тем, в которых проходит полярографич. анализ. Изучение влияния природы и конц-ии постороннего электролита на величину реального D иона показало, что в случае диффузии катиона в индифферентном электролите D катиона понижается по сравнению с значением, вычисленным по ф-ле Нернста (для бесконечно разб. р-ра). Для аниона наблюдается противоположная картина. Часть I см. Ж. физ. химии, 1952, **26**, 224. Я. Г.

6478 К. Неводные растворители. Использование в качестве среды для проведения химических реакций. Одрит Л., Клейнберг Я. Перев. с англ. под ред. Варшавского Я. М., Изд-во ин. лит., 1955, 320 стр., 16 руб.

См. также: Растворимость 6384—6386, 6392—6396, 6582, 6589, 6677, 6986, 7028, 7337, 7338. Диффузия 6209, 6331. Структура р-ров 6125, 6126, 6128, 6160, 6161, 6173—6176, 6309, 6312, 6313, 6493, 6504, 6505. Кислотно-основные равновесия 6177, 6302, 6674. Твердые р-ры 6192, 6193. Др. вопр. 6288.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

6479. Электропроводность сильных электролитов. Проверка уравнения Стокса. Кемпбелл, Карцмарк (The electrical conductance of strong electrolytes: A test of Stokes' equation. Campbell A. N., Kartzmark E. M.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 5, 887—894 (англ.)

Определенные авторами (РЖХим, 1954, 17856, 25032; 1955, 34121) значения эквивалентной электропроводности Λ конц. р-ров $AgNO_3$ и NH_4NO_3 при 25, 35 и 95°, а также значения Λ для р-ров KCl и $LiNO_3$ при 25° сравнивались с вычисленными по ур-нию, предложенному ранее (РЖХим, 1955, 25864) взамен ур-ния Дебая — Гюккеля — Онзагера для конц. р-ров сильных электролитов. Показано, что эксперим. значения Λ хорошо согласуются с теоретическими (для $LiNO_3$ до конц-ии $c = 7$ M). Расхождения, наблюдаемые в случае высоких конц-ий для р-ров $AgNO_3$ и NH_4NO_3, объясняются, по мнению авторов, образованием ионных пар. Ур-ние Стокса применимо вплоть до $c = 5$н. При более высоких значениях c зависимость Λ от $\lg c$ строго линейна. А. Г.

6480. Электропроводность и плотность систем из расплавленных солей. KCl — LiCl, KCl — NaCl и KCl — KJ. Ван-Артсдален, Яффе (Electrical conductance and density of molten salt systems: KCl — LiCl, KCl — NaCl and KCl — KJ. Van Artsdalen E. R., Yaffe I. S.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 2, 118—127 (англ.)

Измерены плотности φ и уд. электропроводность расплавов KCl — LiCl (I), KCl — NaCl (II) и KCl — KJ (III) в интервале т-р от т-ры, на несколько градусов превосходящей т-ру плавления смесей, до 900° С. Показано, что φ линейно зависит от т-ры. Для I изотерма эквивалентных объемов при 800° прямолинейна, для II — имеет положительное отклонение от аддитивности, максимальное (0,6%) для состава 50 мол.% KCl; изотерма III характеризуется более значительным положительным отклонением при большом содержании KJ. Изотермы уд. и эквивалентной электропроводности Λ выпуклы к оси составов; изотермы I и III имеют минимумы. Вычислены энергии активации и энтропии активации процесса электропроводности. Энергии активации убывают с повышением т-ры (за исключением I). Энергии (и энтропии) активации стремятся к максимуму в точках минимума Λ. Дано качеств. объяснение хода кривых зависимости Λ от состава на основе представлений о наличии в расплавах ближнего порядка и о переносе тока путем перескоков катионов. Перескок ионов K^+ затрудняется при введении в смесь небольших добавок катионов малых размеров (Li^+), так как при этом уменьшаются параметры решетки. При замене большой части ионов K^+ на ионы Li^+, когда ток переносится преимущественно последними ионами, обладающими более высокой подвижностью, Λ возрастает. Н. В.

6481. К теории электропроводности и вязкости расплавленных солей. Ольдекоп (Zur Theorie der Leitfähigkeit und Viskosität von Salzschmelzen.

Oldekop W.), Z. Phys., 1955, 140, № 2, 181—191 (нем.)

Предлагается молекулярно-статистич. теория вязкости и электропроводности расплавленных солей, по своим идеям примыкающая к теории жидкого состояния, развиваемой в последние годы (Green H. S., The molecular theory of fluids, Amsterdam, 1952). Учитывается только кулоновское взаимодействие ионов. При помощи метода, применяемого в теории р-ров сильных электролитов, для бинарного 1,1-электролита выведены ур-ния, выражающие зависимость электропроводности σ и вязкости η от т-ры T, кол-ва одноименных ионов в 1 $см^3$ $(\bar{n})$ и от природы ионов: $\sigma = 12\varepsilon(2\pi)^{-1/2}\sqrt{n}a^2(kT)^{1/2}/(\sqrt{m_1}+\sqrt{m_2})$ (1), $\eta = [(2\pi)^{1/2}/30]\sqrt{(ne^2/\varepsilon a)}(m_1^{1/2}+m_2^{1/2})(kT)^{-1/2}$ (2), где ε — диэлектрич. постоянная, m_1, m_2 — массы катиона и аниона, a — сумма радиусов катиона и аниона, k — постоянная Больцмана, e — элементарный заряд. Для хлоридов щел. металлов σ и η, рассчитанные при помощи ур-ний (1) и (2), согласуются с опытными данными по порядку величины. Опытные σ и η с изменением т-ры изменяются более резко, чем требуется ур-ниями (1) и (2). Н. Х.

6482. О стандартном потенциале марганца. Гаркави И. Я., Сб. науч. тр. Кемеровск. горн. ин-та, 1954, № 1, 225—228

Для определения стандартного потенциала Mn использованы результаты измерения равновесного потенциала электрода из электролитного Mn в р-рах, содержащих различные кол-ва $(NH_4)_2SO_4$ и $MnSO_4$, при 25°. Вычисленное из этих данных значение стандартного потенциала равно —1,06 *в*. Г. В.

6483. Нормальные потенциалы электродов серебро—хлористое серебро в смесях воды с *н*-пропиловым спиртом при 25°. Клоссен, Френч (Standard potentials of silver/silver chloride electrodes in aqueous *n*-propanol mixtures at 25° C. Claussen B. H., French C. M.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 5, 708—712 (англ.)

Измерена э. д. с. E цепи Pt, H_2 | HCl (m), H_2O, *н*-пропиловый спирт (I) | Ag, AgCl при значениях m от 0,002 до 0,1 *М* в водн. р-рах I при 25°. Значения нормальных потенциалов (E_m^0) электрода Ag / AgCl для р-ров, содержащих 10 и 20% I, равны соответственно 0,2141 и 0,2066 *в*. Средние коэфф. активности, вычисленные по ур-нию $\lg\gamma_{\pm} = (E_m^0 - E)/0{,}1183 - \lg m$, совпадают со значениями, полученными по ур-нию Дебая — Гюккеля. Показано, что для смесей воды с I, так же как для изученных ранее смесей воды с метиловым, этиловым и изопропиловым спиртами, значения нормальных потенциалов уменьшаются при увеличении $1/\varepsilon$ (ε — диэлектрич. постоянная смеси), причем наклон соответствующей кривой уменьшается при увеличении длины цепи спирта, тогда как кривые двух изомерных спиртов почти одинаковы. А. Г.

6484. Частные случаи и границы применимости формул для вычисления pH. Пиффо, Дюамель (Les cas particuliers et les limites de l'utilisation des formules du pH. Piffault C., Duhamel J.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1954, 92, № 4, 165—177 (франц.)

Общее ур-ние для р-ров к-т: $K_1x^3 + (K_1c + K_0^2)x^2 - K_0^2K_1x - K_0^4 = 0$ (1) (x — конц-ия ионов H^+, полученных из воды; K_1 — константа равновесия к-ты; $K_0^2 = [H^+][OH^-]$; c — конц-ия электролита) дает для р-ров сильных к-т $[H^+] = 0{,}5(c + \sqrt{c^2 + 4K_0^2})$. Для к-т средней силы границы применимости (1) таковы: $K_0 \leqslant c \leqslant K_1/4$. Для очень слабых к-т $[H^+] = \sqrt{K_0^2 + K_1c} = z$. Для очень разб. р-ров, разлагая в ряд ур-ния для z и α (α — степень диссоциации к-ты) и беря только члены с первыми степенями z и α, авторы получают: $z = K_0 + 0{,}5K_1c/(K_0 + K_1)$ и $\alpha = K_1/(K_0 + K_1)$, откуда следует, что если K_1 значительно больше K_0 и $c \to 0$, то α не стремится к единице (в силу буферных свойств воды); если K_1 и K_0 одного порядка (к-ты средней силы), то α близко к 0,5; если же K_1 значительно больше K_0 ($K_1 > 10^{-5}$), тогда $\alpha = 1$. А. Г.

6485. Применение метода электрометрического зонда для определения pH хингидронным и стеклянным электродами. Жирнаускас И., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 5, 543—544

Описанный ранее (РЖХим, 1955, 21379) метод электрометрич. зонда видоизменен для работы с хингидронным и стеклянным электродами. Для измерений в интервале pH 2—2,8 фильтровальную бумагу предварительно пропитывают 0,1 *М* р-ром щавелевой к-ты, а для интервала pH 3,0—5,8 — насыщ. р-ром фталевой к-ты. Значения pH, полученные предлагаемым методом, отличаются от получаемых при использовании потенциометра не более чем на 0,1 pH. Метод может быть использован также для измерения окислительно-восстановительных потенциалов в интервале 0—0,34 *в* (насыщ. к. э.) с точностью до 6 *мв*. А. Г.

6486. Применение меченых атомов для изучения адсорбции серной кислоты на платинированной платине. Балашова Н. А., Докл. АН СССР, 1955, 103, № 4, 639—642

С помощью радиоактивного изотопа S^{35} путем измерения активности р-ра или электрода определялась адсорбция анионов SO_4^{2-} на платинированном Pt-электроде из р-ра 0,01 н. H_2SO_4 в зависимости от потенциала E электрода. Параллельно определялось изменение общей конц-ии р-ра методом электропроводности. Установлено, что при нарастании E со скоростью 0,1 *в* за 2—3 мин. («быстрая адсорбция») при $E = -0{,}12$ *в* (н. в. э.) ионы SO_4^{2-} почти не адсорбируются; адсорбция SO_4^{2-} нарастает при увеличении E в положительную сторону до точки нулевого заряда Pt, около которой наблюдается небольшое снижение адсорбции анионов, а при переходе в область положительных зарядов поверхности — новое ее возрастание до достижения максимума при $E = 0{,}5$ *в*, после чего наблюдается десорбция анионов. В максимуме величина адсорбции составляет $2{,}17 \cdot 10^{-10}$ *г-экв/см²* истинной поверхности, т. е. соответствует кол-ву, которое необходимо для образования двойного ионного слоя. При $E = 0{,}9$ *в* адсорбция SO_4^{2-} очень мала, а при дальнейшем окислении Pt вновь несколько возрастает до нового небольшого максимума при $E = 1{,}2$ *в*, что указывает на появление на поверхности Pt положительных зарядов при $E > 1{,}0$ *в*. Методом радиоактивных индикаторов кривую адсорбции SO_4^{2-} удается снять до $E = 1{,}5$ *в*, т. е. в области, где метод электропроводности неприменим из-за растворения образующихся окислов Pt. Показано, что кривые зависимости адсорбции SO_4^{2-} от E, снятые методами радиоактивных индикаторов и электропроводности, удовлетворительно совпадают. Быстрая адсорбция SO_4^{2-} при $E < 0{,}5$ *в* почти полностью обратима; при $E > 0{,}5$ *в* наблюдается появление необратимой адсорбции, обнаруживаемой при последующей катодной поляризации электрода. Необратимость адсорбции возрастает при увеличении продолжительности времени контакта Pt с р-ром, что может объясняться как упрочнением адсорбционной связи SO_4^{2-}, так и диффузией аниона или продуктов его распада вглубь Pt. Последнее доказано прямыми опытами с Pt-электродами, находив-

шимися длительное время в р-ре меченой H_2SO_4 и затем отмытыми в воде: активность таких электродов после пребывания в воде или на воздухе может возрастать в 1,5—2 раза, что указывает на диффузию S из глубины металла наружу. В. А.

6487. Адсорбционные свойства электрода — катализатора при прогрессивном отравлении. Хомченко Г. П., Уч. зап. Моск. ун-та, 1955, вып. 174, 319—325

Изучались адсорбционные свойства платинированного Pt-электрода по отношению к 1 н. NaCl + 0,01 н. HCl в зависимости от потенциала при прогрессивном отравлении электрода мышьяком. Зависимость адсорбированного кол-ва к-ты (в μ молях на 1 $см^2$ видимой поверхности электрода) от потенциала (в пределах от —0,1 до 1,0 *в* по н. в. э.) определялась сначала для неотравленных электродов с различной истинной поверхностью, затем для электрода, отравляемого последовательно возрастающими кол-вами As, соответствующими заполнению 2,5, 6,25, 12,5 и 20% истинной поверхности электрода. Показано, что ионная адсорбция на неотравленном электроде пропорциональна его истинной поверхности. При прогрессивном отравлении электрода мышьяком адсорбция щелочи в катодной области и адсорбция к-ты в анодной области уменьшаются (при данном потенциале). Точка нулевого заряда электрода (0,06 *в*) при отравлении сдвигается в анодную сторону (0,12 *в* при заполнении As 12,5% поверхности электрода). По мере отравления наблюдается уменьшение адсорбционного эффекта с ростом потенциала, что объясняется, по мнению автора, начинающимся окислением электрода при анодной поляризации, которое облегчается в присутствии отравителя. Наблюдающееся при наибольшем отравлении появление второй точки нулевого заряда при 0,5 *в* и адсорбция щелочи при дальнейшем увеличении потенциала объясняются образованием на поверхности электрода кислородного слоя, вызывающего перезарядку поверхности. Показано, что при прогрессивном отравлении мышьяком уменьшается роль двойного ионного слоя в образовании скачка потенциала на границе металл — р р и увеличивается роль адсорбиров. атомов водорода и кислорода. Н. П.

6488. Теоретическое и экспериментальное изучение капельного электрода. III. Измерения в растворах солей натрия, калия, меди, цинка, кадмия и магния. Баррера (Estudio teorico-experimental del electrodo de gotas. III. Medidas en sales de sodio, potasio, cobre, cinc, cadmio y magnesio. Barrera F.), An. Real Soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 4, 341—350 (исп.; резюме англ.)

В продолжение предыдущих работ этой серии (сообщение II, РЖХим, 1955, 11370) изучено изменение заряда капельного Hg-электрода, погруженного в р-ры различных солей. Вторым электродом служила Hg на дне сосуда (поверхность 20 $см^2$); расстояние между концом капилляра и вторым электродом 2,5 *см*. Hg для опытов очищалась по спец. методике; ее чистота контролировалась по изменению величины поверхностного заряда капель после каждой из последовательных очисток. Установлено, что поверхностная плотность заряда $q = Q/S = Jt/S$ (Q — заряд капли, J — наблюдаемый ток, t — период капания, S — максим. поверхность капли) практически одинакова для различных капилляров. Найдено, что в 0,1 н. KCl, не содержащем ионов Hg^+, $Q = 1{,}58$ μk, при насыщении же этого р-ра ионами Hg^+ $Q = 1{,}81$ μk. В р-рах других солей величины Q равны (в μk; соответственно без Hg^+ и при насыщ. Hg^+): $ZnCl_2$ 1,37 и 1,62; $CdCl_2$ 0,983 и 1,08; $MgCl_2$ 1,62 и 1,88. Установлено, что значения q при одновременном присутствии в р-ре ионов Hg^+ и других катионов не аддитивны. Так, для NaCl $q_1 = 28{,}7$, HgCl $q_2 = 5{,}31$ и NaCl + HgCl $q_3 = 32{,}3$; в случае 0,1 M $CuSO_4$ $q_1 = 15{,}6$, Hg_2SO_4 $q_2 = 10{,}3$ и $CuSO_4 + Hg_2SO_4$ $q_3 = 40{,}9$; для 0,1 M $ZnSO_4$ $q_1 = 17{,}9$, Hg_2SO_4 $q_2 = 10{,}5$ и $ZnSO_4 + Hg_2SO_4$ $q_3 = 62{,}3$ $\mu k/см^2$. Понижение q_3 по сравнению с $q_1 + q_2$ в р-ре NaCl объяснено ослаблением связи между Hg и адсорбированными Hg^+ в присутствии Na^+; для Cu^{2+} и Zn^{2+} наблюдается обратное явление ($q_3 > q_1 + q_2$), т. е. эти ионы усиливают связь между Hg и Hg^+. При помощи радиоактивного индикатора Zn^{65} показано, что Jt намного меньше, чем заряд, накопленный на поверхности капли вследствие адсорбции ионов. С. М.

6489. Теоретическое и экспериментальное изучение капельного электрода. IV. Теория капельного электрода. Паласьос, Баптиста (Estudio teorico-experimental del electrodo de gotas. IV. Teoria del electrodo de gotas. Palacios Julio, Baptista Antonio M.), An. Real Soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 4, 351—358 (исп.; резюме англ.)

На основе опытных данных предыдущих работ серии (реф. 6488) развита теория капельного электрода (КЭ) в замкнутой цепи без наложения внешней э. д. с. Система электрод — р-р представлена в виде эквивалентной цепи, состоящей из источника э. д. с. (которая соответствует разности потенциалов E, возникающей между поверхностью КЭ с адсорбированными на ней катионами и р-ром), сопротивления R (равного сопротивлению р-ра) и переменного конденсатора (равного емкости двойного электрич. слоя на растущей поверхности КЭ). Для среднего тока найдено: $i = (E\Delta C - Q')/(T + R\Delta C) = E\delta C/(T + R\Delta C)$, где ΔC — полное изменение емкости КЭ за период роста и отрыва капли, Q' — заряд капли перед отрывом, T — период капания, δC — изменение емкости при образовании перешейка у капли в момент ее отрыва. С. М.

6490. Теоретическое и экспериментальное изучение капельного электрода. V. Измерения собственного тока и сопротивления. Паласьос, Баптиста (Estudio teorico y experimental del electrodo de gotas. V. Medidas de la corriente propia y de la resistencia. Palacios Julio, Baptista Antonio M.), An. Real soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 4, 359—364 (исп.; резюме англ.)

Экспериментально проверялось выведенное ранее (реф. 6489) ур-ние для среднего тока, текущего через капельный электрод (КЭ) при замкнутой цепи без наложения внешней э. д. с. В спец. ячейке, позволяющей устранять перемешивание р-ра при падении капель, определялась зависимость тока i от величины небольшого внешнего напряжения E' в насыщ. водн. р-ре Hg_2Cl_2 при различных периодах капания T. Показано, что при отсутствии перемешивания р-ра $i = (E'/R) + \text{const}$ [const $= E\delta C/(T + R\Delta C)$; обозначения см. реф. 6489], откуда находилось значение R. Из опытной зависимости i от T при $E' = 0$, подтверждающей правильность выведенного ранее ур-ния, найдено значение $\Delta C = C_1 + \delta C + C_0 = 2{,}24$ $\mu ф$ (при диаметре капилляра 0,248 *мм*), где C_0 — емкость двойного электрич. слоя мениска Hg в капилляре после отрыва капли, C_1 — емкость двойного слоя в конце периода жизни капли. Показано, что величина Q' не зависит от T, т. е. адсорбционное равновесие катионов на капле наступает очень быстро. С. М.

6491. Влияние индифферентных электролитов на поведение поверхностноактивных веществ на капельном ртутном электроде. Гупта (Effect of indifferent electrolytes on the behaviour of surface active substances at the dropping mercury electrode. Gupta S. L.), Kolloid-Z., 1955, **141**, № 2, 100—102 (англ.; резюме нем.)

В продолжение работы автора (РЖХим, 1955, 36951) показано, что при увеличении конц-ии KCl от 0,01 д

2 *M* снижение дифференциальной емкости (ДЕ) катодно поляризованного капельного ртутного электрода (КРЭ), вызываемое бензолом, уменьшается. В присутствии изобутилового спирта возрастание конц-ии KCl приводит к появлению небольшого пика десорбции при —0,13 *в* (насыщ. к. э.); второй пик десорбции, расположенный при более отрицательных потенциалах, как и в случае бензола, несколько смещается в положительную сторону. В присутствии лаурил-*n*-толуидин-2-сульфоната Na основной пик десорбции (—1,4 *в*) возрастает при увеличении конц-ии KCl. Добавка $BaCl_2$, $SrCl_2$ или $CaCl_2$ (0,1 *M*) почти не влияет на снижение ДЕ КРЭ, вызываемое бромкрезол пурпурным (0,05%) или тимоловым голубым (0,01%), но уменьшает высоту пика десорбции, причем степень этого снижения не зависит от природы катиона. С. Ж.

6492. Новый метод изучения кинетики быстрых электродных реакций. Берзинс, Делаэ (New method for the kinetic study of fast electrode reactions. Berzins Talivaldis, Delahay Paul), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 972 (англ.)

Для изучения кинетики быстрых электродных р-ций предлагается использовать высокочувствительную осциллографич. регистрацию кривых зависимости налагаемого на электролитич. ячейку напряжения от времени при подаче на ячейку ступенчатых импульсов тока. По получаемым кривым рассчитывается константа ($k°$) скорости р-ции при равновесном потенциале и α (коэфф. теории замедленного разряда). Расчет проводится графически с помощью известного ур-ния электродной поляризации при одновременном диффузионном и активационном контроле. При чувствительности осциллографа 50 *мв/см* можно определять $k°$ порядка 10^3 *см/сек*. Омич. падение напряжения в р-ре компенсируется при помощи мостовой схемы. Метод может быть использован для изучения электролиза расплавов, обратимых электродных процессов и т. д. См. также Ройтер В. и др., Ж. физ. химии, 1939, **13**, 605, 805. И. З.

6493. Влияние поливинилового спирта (Rhodoviol BS 100) **на перенапряжение Cu в растворе $CuSO_4$. Балканский** [Influence de l'alcool polyvinylique (Rhodoviol BS 100) sur la surtension du Cu en solution de $CuSO_4$. Balkanski Minko], C. r. Acad. sci., 1953, **236**, № 9, 921—923 (франц.)

В продолжение исследования обнаруженного ранее (Bonnemay M., J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1947, **44**, 187) эффекта резкого подъема кривой зависимости плотности тока I от катодного перенапряжения η при достижении некоторого предельного перенапряжения η_∞ установлено, что в 0,1 *M* р-рах $CuSO_4$ значение η для процесса осаждения Cu, которое в атмосфере очищенного азота составляет 25 *мв*, в присутствии воздуха возрастает до 58 *мв*. При добавлении поливинилового спирта (Rhodoviol BS 100) (I) к 0,1 *M* $CuSO_4$ η_∞ вначале увеличивается линейно с увеличением конц-ии I, достигая 208 *мв*, а затем при конц-иях I, превышающих 1%, начинает уменьшаться. Найденная зависимость η_∞ от конц-ии I объясняется авторами образованием комплекса I с $CuSO_4$ и молекулами H_2O. Отмечается, что аналогичное влияние желатины на перенапряжение Zn в р-ре $ZnSO_4$ было обнаружено ранее (Изгарышев Н. А., Горбачев С. В. Курс теоретической электрохимии, М., 1951). А. Г.

6494. Исследование поляризации при полярографировании простых ионов никеля и кобальта. Турьян Я. И., Смык М. М., Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1954, **14**, 11—22

Исследовано влияние конц-ии Ni^{2+} и Co^{2+} ($0{,}2—4\cdot10^{-3}$ *M*) т-ры (25—45°) и добавок желатины (I) (0,003% для Ni^{2+} и 0,006% для Co^{2+}) на полярографич. восстановление Ni^{2+} и Co^{2+} на фоне 0,1 *M* KNO_3 + $+10^{-4}$ н. HNO_3. Показано, что как в отсутствие, так и в присутствии I Ni^{2+} и Co^{2+} восстанавливаются необратимо. В отсутствие I, а также при восстановлении Co^{2+} в присутствии I график $[E, \lg i/(i_{пр}-i)]$ представляет собой прямые линии, из угловых коэфф. которых ($2{,}3RT/\alpha nF$) вычислен коэфф. теории замедленного разряда α: для Ni^{2+} 0,46—0,58, для Co^{2+} в отсутствие I 0,34—0,37 (при 25°). По мнению авторов, в этих случаях хим. поляризация обусловливается замедленностью разряда простых ионов Ni^{2+} и Co^{2+}. Добавки I устраняют максимумы; кроме того, в присутствии I график $[E, \lg i/(i_{пр}-i)]$ для Ni^{2+} становится криволинейным. $E_{1/_2}$ в присутствии I заметно более положительны, чем в отсутствие I. Авторы считают, что эти данные объясняются наличием хим. взаимодействия Ni^{2+} и Co^{2+} с I. $E_{1/_2}$ Ni^{2+} сдвигается в положительную сторону с ростом т-ры (температурный коэфф. 3—6 *мв/град*); $E_{1/_2}$ Co^{2+} не зависит от т-ры. В присутствии I $E_{1/_2}$ становится отрицательнее с ростом конц-ии Ni^{2+} и Co^{2+}. Показано, что $i_{пр}$ пропорциональен конц-ии Ni^{2+} и Co^{2+}. Температурный коэфф. $i_{пр}$ для Co^{2+} равен 1,1%. С. Ж.

6495. Влияние текстуры на анодное поведение меди в растворах некоторых электролитов. Файзуллин Ф. Ф., Дезидерьева И. П., Тимошенко Н. Е., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1955, **115**, № 3, 123—137

Изучалось влияние текстуры на потенциалы φ и скорость анодного растворения электролитич. осадков Cu в 1 н. р-рах $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, H_2SO_4 и в р-ре NaOH (200 *г/л*) при 20°. Показано, что во всех электролитах, в которых анодное растворение Cu не сопровождается вторичными процессами [$CuSO_4 + H_2SO_4$, $Cu(NO_3)_2$, H_2SO_4], измеренные при анодной поляризации φ текстурированного осадка (ТО) имеют более положительное значение, чем φ нетекстурированного осадка (НО); φ образцов ТО и НО при одинаковых условиях (плотность тока $i = 1$ *а/дм*^{2}) различаются на 4—12 *мв* (в зависимости от природы электролита), в то время как изменение состава электролита (замена иона SO_4^{2-} на ион NO_3^-, изменение pH и т. п.) приводит к изменению φ данного образца при постоянной i на 24—29 *мв*. В отсутствие поляризации различие в значениях φ образцов ТО и НО не превышает 2 *мв*. Для определения скорости анодного растворения ТО и НО в тех же электролитах был применен метод непрерывного взвешивания анода в р-ре при наложении тока постоянной плотности. Установлено, что во всех р-рах, в которых φ образца ТО более положителен, чем φ образца НО, скорость анодного растворения ТО меньше скорости анодного растворения образца НО, причем разница в скоростях растворения увеличивается с возрастанием i. За меру скорости анодного окисления ТО и НО в р-ре NaOH принято время от начала электролиза до момента замыкания окисной пленки (падение силы тока). Показано, что при т-рах от 0 до 60° и различных i (0,57 и 1,1 *а/дм*^{2}) образование сплошной окисной пленки на ТО происходит быстрее, чем на НО, причем разница в скорости окисления уменьшается с повышением i. По мнению авторов, полученные результаты согласуются с высказанными ранее представлениями (Воздвиженский Г. С., Докл. АН СССР, 1948 **59**, № 9) о процессе анодного растворения металлов как о процессе электродекристаллизации. Ф. Ф.

6496. Влияние текстуры на анодное поведение цинка в растворах некоторых электролитов. Файзуллин Ф. Ф., Юлдашева Л. К., Музурова

Н. Н., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1955, 115, № 3, 139—150

Изучено влияние текстуры на скорости анодного растворения и окисления, а также на анодную поляризацию текстурированных и нетекстурированных электролитич. осадков Zn в 1 н. р-рах $ZnSO_4$, $Zn(CH_3COO)_2$, $ZnCl_2$. Показано, что в отсутствие поляризации потенциалы осадков обоих типов практически совпадают. При анодной поляризации текстурированный Zn (I) с осью текстуры [103] поляризуется в меньшей степени, чем нетекстурированный (II). Так, при $i = 5$ *ма/см²* поляризация II превышает поляризацию I на 12 *мв* в $ZnSO_4$, на 8 *мв* в $Zn(CH_3COO)_2$ и на 3 *мв* в $ZnCl_2$. Изучена скорость анодного растворения образцов Zn в тех же р-рах методом непрерывного взвешивания (реф. 6495). Установлено, что I обладает большей скоростью анодного растворения в р-рах $ZnSO_4$ и $Zn(CH_3COO)_2$, чем II. Скорость анодного окисления образцов Zn определялась по увеличению веса анодно-формированной пленки в процессе анодной поляризации Zn в 0,5 н. NaOH при $i = 0{,}06$ *а/см²* при 0, 25, 35 и 50°. Показано, что скорость анодного окисления I выше, чем II. Ф. Ф.

6497. Исследование таутомерного равновесия между понизированной и неионизированной формами азотной кислоты в катодном пространстве с помощью спектров комбинационного рассеяния. Минц, Куровский (Badanie równowagi tautomerycznej formy zjonizowanej i niezjonizowanej kwasu azotowego w przestrzeni polaryzowanej katody za pomocą widma ramana. Minc Stefan, Kurowski Stanisław), Roczn. chem., 1954, **28**, № 4, 629—633 (польск.; резюме нем.)

Сняты спектры комб. расс. HNO_3 (10—14 *M*) в катодном пространстве при плотностях тока *i* 6,84—54,7 *ма/см²* и определены интенсивности (I_1 и I_2) линий 1050 *см⁻¹* для понизированной формы (I) и 1304 *см⁻¹* для неионизированной формы (II). Получены следующие зависимости (рассчитывались способом наименьших квадратов): $I_1 = 33{,}15 - 0{,}142i$; $I_2 = 20{,}1 - 0{,}149i$, на основании которых показано, что при катодной поляризации скорость убыли II в катодном пространстве в 17 раз больше, чем скорость убыли I. Это подтверждает ранее высказанное предположение (РЖХим, 1954, 35698), что катодный процесс определяется формой II. В. С.

6498. О перенапряжении водорода на гальваническом никеле, осажденном на активную поверхность. Вызго В. С., Цыганов Г. А., Докл. АН УзССР, 1955, № 4, 17—19 (резюме узб.)

Для определения способности активных (снижающих перенапряжение водорода и кислорода) Ni-покрытий сохранять свою активность после нанесения дополнительного слоя Ni измерено перенапряжение водорода в 7 н. KOH при 30° в интервале плотностей тока $i = 10^{-4} - 0{,}3$*а см⁻²* на образцах гальванич. Ni, полученных из электролита без добавок и электролита с добавкой 0,1 *г/л* тиомочевины, покрытых дополнительным слоем металла толщиной 1—10 μ. Найдено, что активность основы передается осажденному слою гальванич. Ni, уменьшаясь при увеличении толщины слоя. При толщине 10 μ и $i > 0{,}1$ *а см⁻²* Ni-покрытие почти полностью теряет свою активность. А. Г.

6499. Кинетика электролитического выделения водорода. IV. Разделение изотопов водорода на ртутных катодах. Ром, Хиски (Electrokinetics of hydrogen evolution. IV. Isotopic separation at mercury cathodes. Rome Martin, Hiskey C. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5207—5211 (англ.)

Измерялся коэфф. разделения (КР) водорода и дейтерия при их электролитич. выделении на Hg-катоде из 0,1 н. H_2SO_4 (содержание D_2O 1,5—2,5%) путем масс-спектрометрич. определения состава выделяющегося газа в интервале т-р 0—96° при плотностях тока *i* от 10^{-4} до $3 \cdot 10^{-2}$ *а/см²*. Наблюдаемые расхождения между литературными данными по КР авторы объясняют недостаточным соблюдением чистоты при постановке опытов. Показано, что присутствие в электролите смазки для кранов приводит к резкому снижению КР. При 25° КР равен 3,79 при $i = 10^{-4}$; 3,74 при $i = 5 \cdot 10^{-4}$; 3,72 при $i = 10^{-3}$; 3,68 при $i = 2{,}10^{-3}$; 3,42 при $i = 5 \cdot 10^{-3}$ и 3,14 при $i = 3 \cdot 10^{-2}$ *а/см²*. При помощи обобщенных ур-ний Тафеля для перенапряжения водорода и дейтерия (Post B., Hiskey C. F., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4203) найдены значения КР при постоянном перенапряжении. Показано, что существует линейная зависимость КР от $1/T$ (КР увеличивается с ростом $1/T$) при постоянных значениях перенапряжения, равных 950, 1000, 1100 *мв*. При плотностях тока порядка $5 \cdot 10^{-3}$ *а/см²* и выше КР заметно уменьшается, что объясняется влиянием процесса диффузии. Показано, что эксперим. значения КР хорошо согласуются с теоретическими (см. ссылку выше). Сообщение III см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 161. С. Г.

6500. Влияние температуры на электролитическое разделение изотопов водорода. Брун, Варберг (The influence of temperature on the electrolytic separation of hydrogen isotopes. Brun J., Varberg T h.), Kgl. norske videnskab. selskabs forhandl., 1953, **26**, № 6, 19—21 (англ.)

Определен коэфф. разделения *s* водорода и дейтерия при электролизе 5%-ных р-ров KOH в интервале т-р 1—97° (а также 20%-ного KOH при —19°) с применением Fe-катода и Ni-анода без диафрагмы при катодной плотности тока 0,05 *а/см²*. Содержание D_2O в исходном р-ре составляло 10%. При т-рах —19; 1; 6; 15; 25; 50; 75; 97° значения *s* равны соответственно 17,5; 14,4; 13,2; 12,7; 10,6; 8,6; 7,1 и 5,8. В. А.

6501. Перенапряжение кислорода на платиновых анодах. III. Влияние температуры. Рнус, Льопис, Хинер (Sobretension del oxigeno en anodos de platino. III. Influencia de la temperatura. Rius A., Llopis J., Giner J.), An. Real soc. española fís. y quím., 1953, **B49**, № 5, 329—336 (исп.; резюме англ.)

В продолжение работы авторов (сообщение II, An. Real. Soc. española fis. y quím., 1950, **46**, 279) измерено перенапряжение η кислорода на Pt-аноде в 0,1 н. HNO_3 при 0, 10, 20, 35, 50 и 70°. В указанной области т-р наблюдается линейная зависимость между η и $\ln i$, причем коэфф. *b* ур-ния Тафеля может быть рассчитан по ф-ле $b = 2RT/F$. Стандартная теплота активации ΔH_0^I при равновесном потенциале равна 22,1 *ккал/моль*, а при поляризации связана с η соотношением $\Delta H^I = \Delta H_0^I - \alpha' F\eta$, где $\alpha' = 0{,}37$. И. З.

6502. Расчет э. д. с. водородно-кислородного элемента. Приложение к измерению перенапряжения кислорода на платиновых электродах. Льопис, Хинер (Calculo de la F. E. M. de la pila de agua. Aplicacion a la medida de la sobretension del oxigeno en electrodos de platino. Llopis J., Giner J.), An. Real soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 12, 921—930 (исп.; резюме англ.)

С целью уточнения данных по перенапряжению кислорода на Pt (реф. 6501) предпринят расчет равновесных потенциалов O_2-электрода. Из величин свободной энергии образования жидкой воды, вычисленных из: а) эксперим. значений константы равновесия, б) таблиц свободных энергий, в) данных по теплосодержанию и энтропии жидкой воды, получена следующая ф-ла для расчета стандартной э. д. с. (E^0) водородно-кислородного элемента при т-рах 17—87°: $E^0 = 1{,}2284 - 8{,}4 \cdot 10^{-4}(t - 25) + 1{,}5 \cdot 10^{-7}(t - 25)^2$. С помощью этого ур-ния авторы исправили полученные ранее (см. ссылку)

результаты и получили для теплоты активации этого процесса при равновесном потенциале исправленную величину $\Delta H_0^I = 17{,}5$ *ккал/моль*, а при поляризации $\Delta H^I = \Delta H_0^I - \alpha F\eta$, где среднее исправленное значение $\alpha = 0{,}51$, что находится в согласии с эксперим. данными. И. З.

6503. **Реакция шестивалентного хрома на поверхности раздела; полярографическое поведение $HCrO_4^-$ и CrO_4^{2-}. Грин, Уокли** (An interface reaction of hexavalent chromium: the polarographic behaviour of $HCrO_4^-$ and CrO_4^{2-}. Green J. H., Walkley A.), Austral. J. Chem., 1955, 8, № 1, 51—61 (англ.)

С помощью капельного Hg-электрода изучалось восстановление Cr (6+) (в виде K_2CrO_4) до Cr (3+) в буферном р-ре ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$). При pH 4,5—7 на поляризационных кривых имеется одна волна с острым максимумом, который подавляется желатиной. При увеличении pH волна сдвигается в отрицательную сторону; при pH 11 $E_{1/2}$ совпадает с потенциалом нулевого заряда. Начиная с pH 7 высота волны уменьшается. При этом максимум ставится округлым и не подавляется желатиной (его высота не превышает $i_{пр}$ волны при pH 4,5—7). Одновременно при более отрицательных потенциалах появляются вторая и третья волны. Высота второй волны растет за счет первой волны. При pH 12,5 первая волна исчезает полностью. Вторая волна при pH 12,5 несколько ниже первой волны при pH 4,5—7. При pH 11,3 высота первой волны не зависит от высоты столба Hg (h), тогда как $i_{пр}$ второй волны пропорционален $\sqrt{h}$, что указывает на ее диффузионную природу. При увеличении буферной емкости m ($m = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$) первая волна при любом pH возрастает за счет второй, причем высота максимума не меняется. Предполагается, что первая волна соответствует восстановлению $HCrO_4^-$, вторая — восстановлению CrO_4^{2-}, и третья — восстановлению Cr (3+) до металл. Cr. Кривая зависимости $i_{пр}$ первой волны от pH аналогична кривой зависимости степени диссоциации $HCrO_4^-$ от pH, но сдвинута относительно нее на 3,35 ед. в сторону более щел. р-ров. Для объяснения этого смещения авторы предположили, что $HCrO_4^-$ возникает в результате очень быстрой р-ции на поверхности электрода между CrO_4^{2-} и донором протонов. По методу, описанному ранее (Koutecký J., Brdička R., Coll. Czech. Chem. Comm., 1947, 12, 337), вычислены константы скорости k р-ций CrO_4^{2-} с H^+, HCO_3^- и H_2O как с донорами протонов. Приводятся соображения в пользу того, что в основном идет р-ция между CrO_4^{2-} и HCO_3^-. Авторы указывают, что ряд полученных ими данных может быть объяснен с точки зрения представлений, развитых ранее (Крюкова Т. А., Докл. АН СССР, 1949, 65, 517) для случая восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ (природа и свойства округлого максимума, влияние увеличения m). С. Ж.

6504. **Напряжение разложения двойных жидких систем. Кадыров Р. К.**, Изв. АН УзССР, 1955, № 5, 77—84 (резюме узб.)

Изучено напряжение разложения (НР) двойных жидких систем $H_2SO_4 - H_2O$ (I), $H_2SO_4 - (C_2H_5)_2O$ (II), $H_2SO_4 - (CH_3)_2SO_4$ (III) с применением Pt-электродов при 25°. Система I изучена во всем интервале конц-ий, система II — от 100 до 90 мол.% H_2SO_4, система III — от 100 до 20 мол.% H_2SO_4. В случае системы I НР уменьшается с ростом конц-ии H_2SO_4 от 2,68 до 1,67 *в*, в случае системы II — от 2,78 до 2,02 *в*; для системы III НР не зависит от ее состава. Полученные для систем I и II кривые зависимости НР от состава имеют ступенчатый характер, что отражает, по мнению автора, переход от одного аниона в р-ре к другому с изменением состава. С. Я.

6505. **Полярографические характеристики и нормальный потенциал металла. III. Турьян Я. И., Фишман М. А.**, Ж. физ. химии, 1955, 29, № 5, 781—787

С целью проверки ур-ния Бродского, описывающего зависимость норм. потенциала металла от диэлектрич. постоянной среды ε (Бродский А. И., Исследования по термодинамике и электрохимии растворов, 1930), исследовано полярографич. восстановление Tl^+, Cd^{2+} и Zn^{2+} из 20—65%-ных смесей $H_2O + CH_3OH$ (I) и $H_2O + (CH_3)_2O$ (II) на фоне 0,01 *M* NH_4NO_3. Из величин угловых коэфф. прямых $[E, \lg i/(i_{пр} - i)]$ следует, что восстановление Tl^+, Cd^{2+} и Zn^{2+} из I и Tl^+ и Cd^{2+} из II протекает обратимо, тогда как Zn^{2+} из II восстанавливается необратимо. В интервале конц-ий $(0{,}2—0{,}9)\cdot 10^{-3}$ *M* $i_{пр}$ пропорциональн конц-ии Tl^+, Cd^{2+} и Zn^{2+}. При обратимом восстановлении наблюдается линейная зависимость между $(E_{1/2})_{испр}$ и $1/\varepsilon$ [где $(E_{1/2})_{испр} = E_{1/2} + (0{,}059/n)\lg(k_s/f_s)$; k_s — константа диффузионного тока, f_s — коэфф. активности], что подтверждает правильность ур-ния Бродского. Из угловых коэфф. прямых $[(E_{1/2})_{испр}, (1/\varepsilon)]$ найдены ионные радиусы a Tl^+ (1,8 А), Cd^{2+} (3,2 А) и Zn^{2+} (3,4 А). Совпадение величин a для Tl^+ и Cd^{2+} в I и II, а также в смеси $H_2O + C_2H_5OH$ (III) (Маркман А. Л., Турьян Я. И., Ж. общ. химии, 1952, 10, 1715) указывает, по мнению авторов, на отсутствие заметных изменений размеров сольватных оболочек этих ионов при переходе от их водн. р-ров к р-рам в изученных смесях, а также на очень малую величину межфазного потенциала на границе между 1 н. водн. р-ром KCl, с одной стороны, и р-рами 0,01 *M* NH_4NO_3 в I, II или III, с другой стороны. Величина a для Zn^{2+} в I сильно отличается от величины a Zn^{2+} в III (2,8 А). При переходе от водн. р-ра к смесям I и II k_s сильно уменьшается; показано, что это изменение k_s обусловлено изменениями вязкости р-ра при добавлении неводн. р-рителя. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 48586. С. Ж.

6506. **Полярографическое восстановление иона Fe(3+) во фторидных средах. Ралфс, Стонер** (The polarographic reduction of ferric ion in fluoride media. Rulfs Charles L., Stoner Graham A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 9, 2653—2654 (англ.)

При 25° и pH 5—6,5 в 0,3—1 *M* KF, как в присутствии, так и в отсутствие ионов Fe (3+), наблюдается небольшая катодная волна с $E_{1/2} = -1{,}36$ *в* (насыщ. к. э.). В 1 *M* KF при pH 5,8 наблюдается обратимая волна восстановления Fe (3+) с $E_{1/2}$ —0,49 *в*; $i_{пр}$ этой волны уменьшается на $^2/_3$ при снижении pH до 5,4 и при возрастании pH до 6,2. $E_{1/2}$ мало зависит от pH. При конц-иях KF 0,3—1 *M* характер зависимости $E_{1/2}$ от $\lg[F^-]$ показывает, что в комплексообразовании участвует один ион F^-. С. Ж.

6507. **Полярографическое восстановление гипоманганата. Бернат, Ежовская-Тшебятовская** (Polarograficzna redukcja podmanganianu. Biernat Jan, Jeżowska-Trzebiatowska Bogusława), Roczn. chem., 1955, 29, № 2-3, 182—191 (польск.; резюме англ., русс.)

Показано, что механизм восстановления Na_2MnO_4 (I) на капельном Hg-электроде зависит от конц-ии NaOH.

При восстановлении I в р-рах NaOH с конц-ией >18 M наблюдается одна волна с $E_{1/2} = -0,78$ $в$ (насыщ. к. э.), отвечающая процессу Mn(5+) → Mn(2+). В случае р-ров NaOH более низких конц-ий (8—18 M) наблюдаются три волны. Начало первой волны [Mn(5+)→ Mn(4+)] на полярограммах отсутствует, так как восстановление происходит при более положительном потенциале, чем потенциал анода. Для второй волны [Mn(4+)→ Mn(3,5+)] $E_{1/2} = -0,44$ $в$, для третьей [Mn(3,5+)→ Mn(2+)] $E_{1/2} = -0,78$ $в$. Соотношение высот трех волн (2 : 1 : 3) не зависит от конц-ии NaOH и I (в пределах 0,0004—0,008 M), а также от т-ры. Дальнейшее восстановление Mn(2+) происходит лишь в р-рах с низкой конц-ией NaOH (≈3 M). Образование Mn(3,5+) можно приписать р-ции Mn(2+), возникающего при катодном восстановлении, с I с образованием комплексного соединения. При добавлении этилового спирта (0,003 M) первые две волны исчезают, а третья смещается в отрицательную сторону. Величина этого смещения зависит от конц-ии спирта, а высота оставшейся волны равна сумме высот всех трех волн. В сильно конц. р-рах NaOH волна восстановления кислорода практически ничтожна. Особенности поведения сильно конц. р-ров NaOH авторы объясняют их своеобразной структурой и образованием устойчивых многомолекулярных конгломератов, обладающих поверхностно-активными свойствами. В. Л.

6508. Замечание к полярографии вольфраматов. Лишка (Príspevok k polarografii volfrámanov. Liska Miroslav), Chem. zvesti, 1955, 9, № 6, 372—375 (словац.; резюме русс., нем.)

В р-рах 0,1 н. KNO_3, содержащих WO_4^{2-}, на полярограмм. кривых имеется анодная волна с $E_{1/2} = +0,14$ $в$ (норм. к. э.). При конц-иях WO_4^{2-} меньше $1,5 \cdot 10^{-4}$ M $i_{пр}$ пропорционален конц-ии WO_4^{2-}, при более высоких конц-иях достигается постоянное значение $i_{пр}$. При еще более высоких конц-иях WO_4^{2-} при более положительных потенциалах возникает еще одна анодная волна, $i_{пр}$ которой также достигает предельного значения при дальнейшем увеличении конц-ии WO_4^{2-}. $i_{пр}$ обеих волн при их максим. развитии пропорциональны высоте столба Hg, что указывает на их адсорбционную природу. Первая волна начинается круто (прерывно). Добавки желатины уменьшают прерывность первой волны: достаточно большие кол-ва желатины полностью устраняют вторую волну. Деполяризующее действие автор приписывает нерастворимому соединению Hg_2WO_4, возникающему по р-циям: $2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e^-$; $Hg_2^{2+} + WO_4^{2-} \rightleftharpoons Hg_2WO_4$ и адсорбирующемуся на Hg при положительных потенциалах. С. Ж.

6509. Полярография в безводном этилендиамине. I. Ртутный анод; восстановление ионов некоторых тяжелых металлов. Шап, Меснер, Шмидт (Polarography in anhydrous ethylenediamine. I. The mercury pool anode; reduction of some heavy metal ions. Schaap Ward B., Messner Arthur E., Schmidt Frederic C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 10, 2683—2687 (англ.)

В качестве электрода сравнения в безводн. этилендиамине (I) оказался пригодным ртутный анод (РА). $E_{1/2}$ Tl^+ в насыщ. р-ре LiCl (≈0,29 M) в I, измеренный против РА, равен —0,188 $в$ и не зависит от конц-ии Tl^+. При постоянной конц-ии Tl^+ $E_{1/2}$ изменяется примерно на 30 $мв$ при изменении конц-ии $HgCl_2$ в 10 раз. Так как Tl^+ восстанавливается обратимо, то это изменение $E_{1/2}$ отражает изменение потенциала РА, и, следовательно, потенциал РА определяется р-цией $Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e^-$. Ионы Cu^{2+} в I дают две частично сливающиеся волны ($E_{1/2} = -0,219$ и $-0,350$ $в$). Судя по наклону прямой [E, $\lg i/(i_{пр} - i)$], обе волны соответствуют обратимым одноэлектронным процессам. Ионы Pb^{2+} и Cd^{2+} восстанавливаются обратимо ($E_{1/2}$ равен $-0,333$ и $-0,696$ $в$) с присоединением двух электронов. Предельные токи в безводн. I составляют ≈⅔ от предельных токов в водн. р-рах при прочих равных условиях. На волнах Tl^+, Pb^{2+} и второй волне Cu^{2+} при достаточно высоких конц-иях этих ионов имеются максимумы. Вычислены коэфф. диффузии Tl^+ ($5,88 \cdot 10^{-5}$), Cu^{2+} ($3,05 \cdot 10^{-5}$), Pb^{2+} ($3,43 \cdot 10^{-5}$), Cd^{2+} ($3,10 \cdot 10^{-5}$) и Hg^{2+} ($3,05 \cdot 10^{-5}$ $см^2/сек$). Отмечается, что последовательность восстановления этих ионов из р-ров в безводн. I и воде различна. В связи с этим сопоставлены данные по смещению $E_{1/2}$ ($\Delta E_{1/2}$) при переходе от водн. р-ров к р-рам в безводн. I с данными по константам устойчивости (K) комплексов изученных металлов с I. Оказалось, что чем более прочен комплекс, тем с большим трудом восстанавливается соответствующий ион. Зависимость $\Delta E_{1/2}$ от $\lg K$ представляет собой прямую с коэфф. наклона 0,059/2 $в$. С помощью этого графика ориентировочно определены значения K для комплексов Pb^{2+} ($10^{7,5 \pm 1}$) и Cu^{2+} ($10^{14,5 \pm 0,5}$) с I. С. Ж.

6510. Электрохимический разрыв связей углерод — галоген. Элвинг (Electrochemical fission of carbon-halogen bonds. Elving Philip J.), Rec. Chem. Progr., 1953, 14, № 3, 99—115 (англ.)

Обзор. На примере полярографич. поведения α-бромкарбоновых к-т и их эфиров (по данным работ автора и его сотрудников) рассмотрено влияние строения этих соединений и состава р-ра (pH, ионная сила) на легкость разрыва связи C — Br при электрохим. восстановлении. Обсуждены возможные механизмы электродного процесса. Библ. 30 назв. С. М.

6511. Влияние разветвления цепи на электрохимический разрыв связи углерод — галоген. Возможный механизм процесса. Элвинг, Марковиц, Розентал (Effect of chain branching on electrochemical carbon-halogen bond fission. Possible mechanism for the process. Elving Philip J., Markowitz Joseph M., Rosenthal Isadore), J. Electrochem. Soc., 1954, 101, № 4, 195—202 (англ.)

В продолжение работы авторов (J. Electrochem. Soc., 1952, 99, 227) исследовано полярографич. поведение α-бромзамещенных карбоновых к-т: уксусн (I), пропионовой (II), масляной (III), 2-метилпропионовой (IV), 2-метилмасляной (V), 2-этилмасляной (VI), 2-н-бутилмасляной (VII) и этиловых эфиров II, III, IV, VI и VII. Полярограммы снимались в буферных р-рах, содержащих 9,5 об.% этанола, при 0° (для предотвращения гидролиза). Найдено, что изученные в-ва дают по одной волне восстановления. $E_{1/2}$ к-т при pH<2 и pH>8 от pH не зависят; в области pH 2—8 $E_{1/2}$ становятся отрицательнее с ростом pH. В кислых р-рах $E_{1/2}$ к-т становятся положительнее с ростом длины цепи; изомеры с разветвленной цепью восстанавливаются легче, чем с прямолинейной. В щел. области $E_{1/2}$ к-т также становятся положительнее с ростом их мол. веса. Значения температурного коэфф $i_{пр}$ и характер зависимости $i_{пр}$ от высоты Hg-столба указывают на диффузионное ограничение тока. $E_{1/2}$ эфиров не зависят от pH и несколько более положительны, чем $E_{1/2}$ соответствующих к-т в кислой области. Отмечено отсутствие раздельного восстановления анионов и недиссоциированных к-т в промежуточной области pH, а также кинетич. волн

Значения $E_{1/2}$ при 0° в кислых (pH<2) и щел р-рах для к-т равны соответственно (насыщ к. э.): I —0,67 и —1,24; II —0,54 и —1,20; III —0,48 и —1,22; IV —0,28 и —1,06; V —0,26 и —1,03; VI —0,22 и —1,08; VII —0,15 и —0,80 *в*. Для этиловых эфиров к-т: II —0,35; III —0,34; IV —0,25; VI —0,21; VII —0,14 *в*. Облегчение разрыва связей C — Br с увеличением числа заместителей у α-углерода объяснено электростатич. эффектом. Некоторая стабилизация связи C— Br в щел. области у к-т с C_2H_5 (или с более тяжелыми заместителями) при α-углероде объяснено образованием шестичленного цикла посредством водородной связи между O и H у γ-углерода. Сдвиг $E_{1/2}$ в положительную сторону с ростом длины цепи у высших к-т объяснен выигрышем энергии благодаря повышению их адсорбируемости на поверхности Hg. Обсуждаются возможные механизмы электролитич. расщепления C — Br-связей. Авторы считают наиболее вероятным следующий механизм: $R_2CBr\,COOH + e \rightarrow R_2\dot{C}COOH + Br^-$; $R_2\dot{C}COOH + e \rightarrow R_2\bar{C}COOH$; $R_2\bar{C}COOH + H_2O \rightarrow R_2CHCOOH + OH^-$. С. М.

6512. Полярография производных барбитуровой кислоты. III. Производные тиобарбитуровой кислоты. Зуман (Polarografie derivátů kyseliny barbiturové. III. Deriváty kyseliny thiobarbiturové. Zuman Petr), Chem. listy, 1954, **48**, № 7, 1006—1019 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 3, 646—661 (нем.; резюме русс.)

Изучено полярографическое поведение (R′)(R″)C—CO—NH—C(SH)=N—CO: R′=C_2H_5, R″=*н*-C_3H_7 (I), *изо*-C_3H_7 (II), $(CH_3)_2CHCH_2$ (III), *н*-C_5H_{11} (IV), $CH_3CH_2CH_2$—$CH(CH_3)$ (V) или циклогексенил (VI); R′=аллил, R″=*н*-C_3H_7 (VII), *изо*-C_3H_7 (VIII), *н*-C_4H_9 (IX), $(CH_3)_2CHCH_2$ (X) или циклогексенил (XI). В буферных р-рах при конц-ии ниже $4\cdot10^{-4}$ *М* I—XI характеризуются одноэлектронной анодной диффузионной волной ($RSH + Hg \rightleftarrows RSHg + e + H^+$), высота которой линейно зависит от конц-ии в пределах pH 3—12 и не зависит от pH. Помимо главной волны при низких значениях pH в области более положительных потенциалов наблюдается плохо выраженная адсорбционная предволна. $E_{1/2}$ главной волны с возрастанием конц-ии сдвигается в отрицательную сторону. $E_{1/2}$ предволны не изменяется с конц-ией. С изменением pH от 4 до 14 $E_{1/2}$ главной волны изменяется примерно на 60 *мв* на единицу pH. При конц-ии I—XI выше $4\cdot10^{-4}$ *М* зависимость высоты главной волны от конц-ии изменяется с pH: при низких pH (4,7 для I—III, VII и VIII; 4,7—6,8 для IV—VI и IX—XI) выше определенной конц-ии высота волны не зависит от конц-ии; такой ход графика свидетельствует о достаточной скорости образования адсорбционного слоя в кислой области; при более высоких pH зависимость высоты волны от конц-ии является нелинейной, что свидетельствует об образовании адсорбционного слоя на поверхности капельного электрода; наконец, при высоких pH высота волны линейно зависит от конц-ии (в 0,1 *М* NaOH — вплоть до $7\cdot10^{-4}$ *М*). У I и II при конц-ии $>2\cdot10^{-4}$ *М* наблюдаются адсорбционные явления при потенциалах, более положительных, чем потенциал главной волны; этим I и II отличаются от остальных производных (РЖХим, 1955, 48588). Скорость адсорбции при данном pH различна для разных производных, на что указывает взаимное влияние различных производных при полярографировании в смеси, влияние желатины (в области, где высота волны линейно зависит от конц-ии, желатина не влияет на высоту и форму волны вплоть до конц-ии 0,07%; при pH 4,7 при конц-ии меньшей предельной желатина в конц-ии больше 0,02% снижает и деформирует предельный ток), влияние добавок I—XI на анодную волну гидрохинона, аскорбиновой к-ты, H_2O_2, гидроксиламина, гидразина, фосфатов (снижение или подавление волны). Соединение RSHg, образующееся при потенциалах главной волны, отличается либо своей кристаллич. структурой, либо составом от в-ва, в результате адсорбции которого при более низких pH появляется предволна. Зависимость $i_{пр}$ главной волны от pH можно объяснить также различным составом образующихся соединений Hg. В щел. р-рах I—XI образуют две волны, причем высота более отрицательной волны не зависит от конц-ии щелочи; $E_{1/2}$ отрицательной волны с возрастанием конц-ии щелочи сдвигается в отрицательную сторону, тогда как $E_{1/2}$ положительной волны при этом не изменяется. Образование двух волн объяснено недостаточно быстрой адсорбцией соли ртути (вероятно, оксисоли), о чем свидетельствует влияние конц-ии ионов OH^- на $E_{1/2}$ отрицательной волны. В 0,1 *М* NaOH желатина не влияет на волны, в 1*М* NaOH при добавке желатины волны сливаются. Различное поведение I—XI можно использовать для полярографич. идентификации тиобарбитуратов. Для аналитич. определения тиобарбитуратов рекомендуется использовать их р-ры в 0,1 *М* NaOH. Сообщение II см. РЖХим, 1953, 4408; 1955, 3522. Л. Я.

6513. Полярография производных барбитуровой кислоты. IV. Подавление максимумов производными тиобарбитуровой кислоты. Зуман (Polarografie derivátů kyseliny barbiturové IV. Potlacovani maxim derivátí kyseliny thiobarbiturove. Zuman Petr), Chem. listy, 1954, **48**, № 7, 1020—1024 (чеш.) Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 883—888 (нем.)

Изучено влияние тиобарбитуратов (Т) I—IV и VI—XI (см. реф. 6512) на кислородный максимум (КМ) в 0,001 *М* р-рах KCl; в ацетатном буферном р-ре с pH 4,7; в фосфатном буферном р-ре с pH 6,8; в боратном буферном р-ре с pH 9,3 и 0,001 н. NaOH, а также анодный максимум (АМ) аскорбиновой к-ты (в ацетатном буферном р-ре с pH 4,7). В присутствии Т кислородный максимум снижается. В ацетатном р-ре наблюдался округлый максимум, в боратном и в щелочном р-рах КМ при снижении часто раздваивался. Кривые подавления КМ, т. е. кривые зависимости высоты КМ (в % от наибольшей высоты) от конц-ии Т имеют разный характер, что объяснено наличием сильной адсорбции Т при низких конц-иях в области положительных потенциалов и распространением этой сильной адсорбции на область, где наблюдается округлый максимум при высоких конц-иях Т. Конц-ия Т, необходимая для подавления КМ, имеет порядок $1\cdot10^{-4}$ *М*. Способность к подавлению КМ линейно возрастает с увеличением мол. веса Т. Добавлением Т подавляется также АМ; для снижения АМ наполовину необходима конц-ия Т $3\cdot10^{-6}$—$2\cdot10^{-5}$ *М*. Л. Я.

6514. Полярографическое изучение аллилгалогенидов. II. α- и β-замещенный аллилбромид. Клейн-Петер (Étude polarographique des halogénures du type allylique. II. Bromures d'allyle α et β substitués. Kleine-Peter Micheline, m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 5, 517—519 (франц.)

В продолжение работы автора (предыдущее сообщение, РЖХим, 1955, 11374) изучено полярографич. поведение α-[CH_2= C (CH_3) CH_2Br (I), CH_2= $CClCH_2Br$ (II), CH_2= $CBrCH_2Br$ (III)] и β-замещенных [CH_3CH= = $CHCH_2Br$ (IV), $ClCH$=$CHCH_2Br$ (V); $BrCH$=$CHCH_2Br$ (VI)] аллилбромидов в буферном водно-диоксановом р-ре (50 об. %); для подавления максимумов применялись желатина, метилцеллюлоза, метиловый красный. На полярограммах I—VI [как и на полярограмме самого аллилбромида (VII)] наблюдается диффузионная волна; $i_{пр}$ этой волны у IV на 15% и у V на 30% больше, чем у VII. С увеличением содержания воды

XUM

в р-ре $i_{пр}$ уменьшается; повышение pH вызывает некоторое увеличение $i_{пр}$ как для α-, так и для β-замещенных. Значения $E_{1/2}$ (насыщ. к. э.): для VII 1,15; 1,27 *в* при pH 4,85; 9,3; для I 1,16; 1,18 *в* при pH 6,8; 9,3; для II 0,88; 0,93; 0,91 *в* при pH 4,7; 6,85; 9,4; для III $<$ $<0{,}6$*в*; для IV 1,10; 1,20; 1,26 *в* при pH 4,9; 6,95; 8,35; для V 0,95; 1,135; 1,16 *в* при pH 2,45; 6,7; 9,4; для VI 0,93; 1,01; 1,07 *в* при pH 3,5; 6,0; 7,0. Помимо главной волны, на полярограммах I — VI наблюдается кинетич. предволна, $i_{пр}$ которой всегда равен или меньше 1 *мка/ммоль*, а $E_{1/2}$ всегда ниже 0,2 *в* (для VI $i_{пр}$ 2,46 *мка/ммоль*, и $E_{1/2} = 0{,}59$ *в*). Миним. значения $E_{1/2}$ наблюдаются в нейтр. области; при pH <5 и >9 значения $E_{1/2}$ постоянны. Полярограммы I и IV налагаются на полярограмму VII, кривая V располагается над кривой VII, кривая II — под кривой VII. Полярографич. путем установлено, что VII не гидролизуется вплоть до pH 9,3; IV гидролизуется уже в кислой среде; I и II не гидролизуются в щел. среде; скорость гидролиза V и VI возрастет с уменьшением содержания диоксана в смеси. Л. Я.

6515. Полярография продуктов окисления битуминозного угля, подобных гуминовой кислоте. Коди, Миллиген, Кинни (Polarography of humic acid-like oxidation products of bituminous coal. Cody A. F., Milliken S. R., Kinney C. R.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 362—366 (англ.)

Для проверки высказанного ранее мнения об аномалии некоторых свойств продуктов окисления (ПО) битуминозных углей (БУ), подобных гуминовой к-те (Ahmed M., Kinney C. R., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 556), выполнено полярографич. исследование трех образцов ПО в различных буферных р-рах (pH 7,5—11,7), а также в 0,1 н. NaOH (pH 12,5). ПО, полученные окислением БУ горячей конц. HNO_3, в водн. р-рах дают в зависимости от pH 1—3 сильно растянутые волны, которые обладают обычными свойствами диффузионных волн. Так, температурный коэфф. $i_{пр}$ первой волны в интервале т-р 3—38° равен 1,65%; при уменьшении периода капания наблюдается нормальное возрастание $i_{пр}$ первой и третьей волн. Добавки ПО не влияют на волну Tl^+, если высота волны ПО в 3 (и более) раза меньше высоты волны Tl^+: волны Tl^+ и ПО аддитивны. Добавка этилового спирта (I) приводит к раздвоению первой волны ПО. Вторая волна ПО лучше всего выражена в 30—40%-ном р-ре I при pH 8,8—9. При более низких pH при увеличении конц-ии I $E_{1/2}$ становится более отрицательным. Одновременно $i_{пр}$ быстро растет вначале, а затем уменьшается. Третья волна ПО в водно-спиртовых р-рах плохо выражена. Добавки KCl к водн. р-рам ПО приводят к возрастанию $i_{пр}$ первой волны. В присутствии малых кол-в KCl вторая волна ПО становится более четкой, тогда как при бо́льших конц-иях (0,5 *M*) происходит развитие третьей волны за счет второй. В 0,5 *M* KCl при увеличении конц-ии ПО и pH $E_{1/2}$ первой волны сдвигается в отрицательную сторону. Авторы считают, что первая волна соответствует восстановлению нитрогрупп в ПО. Эта волна не наблюдается, если ПО предварительно восстановить сплавом Деварда. Она не обнаружена также у ПО, полученных окислением БУ воздухом, причем в этом случае наблюдаются две другие волны при более отрицательных потенциалах. Природа второй и третьей волн не выяснена. С помощью ур-ний Ильковича для $i_{пр}$ и Стокса — Эйнштейна для коэфф. диффузии вычислен мол. вес ПО (в предположении, что каждая молекула ПО содержит одну нитрогруппу, на восстановление которой затрачивается 4 электрона). При возрастании конц-ии ПО и уменьшении pH мол. вес возрастает, что авторы объясняют изменением степени ассоциации ПО. Мол. вес ПО значительно меньше 1000. С. Ж.

6516. Получение производных кривых на визуальном полярографе. Аксельруд Н. В., Качерова С. А., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 6, 652—654

Показана возможность получения производных кривых (ПК) на обычном визуальном полярографе. ПК получаются при нанесении на график по оси абсцисс напряжения в вольтах, а по оси ординат — увеличения отклонения показания гальванометра при каждом увеличении приложенного напряжения. Координаты вершины максимума на ПК являются качеств. и колич. характеристикой деполяризатора. Показана возможность снятия ПК с хорошо выраженными максимумами Pb^{2+}, Sn^{2+}, Cd^{2+} на фоне KCl в присутствии кислорода. Я. Г.

6517. О получении производных кривых на визуальном полярографе. Фихтенгольц В. С., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 8, 1004

Замечания по поводу работы Н. В. Аксельруд и С. А. Качеровой (реф. 6516). В. Л.

6518. Перенос металла между электродами в высоком вакууме при высокой напряженности электрического поля. Браун (The transfer of metal between electrodes in a high vacuum on application of a high electric field. Browne P. F.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 8, 564—566 (англ.)

Для проверки теории электрич. пробоя в высоком вакууме (Cranberg L., J. Appl. Phys., 1952, **23**, 518) перенос атомов с одного электрода на другой исследован в отсутствие пробоя, а также при пробое с помощью радиоактивного Po. Расстояние между электродами (Ni и Pb) составляло ~1 *мм*; разности потенциалов — до 80 *кв*. Распределение активности на поверхности электродов наблюдалось авторадиографически — по α-трекам на ядерных фотопластинках. Поверхность первоначально неактивного электрода (катода или анода) покрывается атомами Po не равномерно, а наблюдаются их точечные скопления. Такие же скопления образуются и на катоде, предварительно равномерно покрытом слоем Po с плотностью 10^{11} атомов на 1 *см*^{2}. Автор различает три разных типа таких скоплений; площадь каждого из них обычно менее 10^{-7} *см*^{2}. Образование разных типов скоплений объясняется переносом ионов Po, образующихся как из атомов, расположенных на поверхности анода, так и из атомов, выбитых с поверхности катода ионной бомбардировкой. В. А.

6519 К. Электрометрическое определение pH; теория и практика. Бейтс (Electrometric pH determinations theory and practice. Bates Roger Gordon. New York, Wiley, London, Chapman and Hall, 1954, xiii + 331 p., tables, diagrs, 60 sh.) (англ.)

См. также: Электроосаждение мет. 6263. Коррозия 8702—8705, 8747—8749. Полярография 6110, 6608, 6611, 6615, 7048, 7076, 7092, 7095, 7099, 7100, 7106, 7107, 7139, 7140, 7143, 7144, 7176, 7192, 2052Бх. Хим. источники тока 7420. Электропроводность 6302, 6389, 6410, 6421, 6475, 6605, 6623. Методика электрохимических измерений 6552, 7043, 7049, 7240, 7241, 8872. Газовая электрохимия 6116, 6117, 6400. Др. вопр. 6552, 6559, 7423

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

6520. Силы притяжения Лондона — Ван-дер-Ваальса между макроскопическими телами. Овербек Спарнай (London — Van der Waals attraction

between macroscopic objects. Overbeek J. Th. G., Sparnaay M. J.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 12—24 (англ.)

Описан прибор для измерения силы притяжения F между двумя плоскими стеклянными пластинками, находящимися на малом расстоянии d друг от друга. Сила F вызывает деформацию пружины, к которой прикреплена одна из пластинок. Изменение емкости конденсатора из двух посеребренных покровных стекол, одно из которых связано с пружиной, позволяет измерять деформацию с точностью 10—30 А и F с точностью порядка 0,1 *дн*. d измеряется оптич. методом по интерференционным цветам. Для уменьшения влияния вязкости воздуха измерения производятся при давл. $\sim 10^{-2}$ *мм* рт. ст. Воздух в приборе понизируется радиоактивным препаратом во избежание действия электростатич. зарядов. В ряде опытов со стеклянными пластинками площадью 4 $см^2$ при d=7000—18 000 А найдены значения F от 0,1 до 10 $дн/см^2$. Эксперим. результаты выражаются ур-нием $F = A/6\pi d^n$ (1) при $A = 3{,}8 \cdot 10^{-11}$ *эрг* и $n = 3 \pm 0{,}3$. Ур-ние (1) по форме совпадает с теоретич. ур-нием $F = A/6\pi d^3$ (2) (Hamaker, Physica, 1937, 4, 1058), выведенным в предположении аддитивности сил притяжения, т. е. независимости сил, действующих между двумя атомами, от присутствия третьего атома. Показатель n в (1) в пределах ошибок измерений совпадает с теоретич. величиной 3. Однако константа A в (2) должна быть теоретически порядка 10^{-12} *эрг*; экспериментально найденная величина A почти в 40 раз больше. Для объяснения этого расхождения авторы в развитие теории Лондона рассматривают взаимодействие двух групп атомов, расположенных на большом расстоянии друг от друга, и показывают, что в этом случае возможны большие отклонения от аддитивности сил притяжения. И. С.

6521. Исследования сил взаимодействия между поверхностями в различных средах и проблема устойчивости коллоидов. Дерягин Б. В., Титиевская А. С., Абрикосова И. И., Малкина А. Д. (Investigations of the forces of interaction of surfaces in different media and their application to the problem of colloid stability. Derjaguin B. V., Titijevskaia A. S., Abricossova I. I., Malkina A. D.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 24—41 (англ.)

Сжатое изложение результатов ранее опубликованных работ авторов — измерений молекулярных сил, действующих между разделенными узким воздушным зазором макроскопич. телами (РЖХим, 1955, 25926) и между соприкасающимися кварцевыми нитями в р-рах электролитов (Дерягин Б., Малкина А., Коллоид. ж., 1950, **12**, 431), и исследования расклинивающего давления в свободных жидких пленках (РЖХим, 1954, 23272). Приведены новые данные (для кварцевой линзы и пластинки) по первому из этих направлений. Предельная минимальная толщина свободных пленок водн. р-ров олеата Na с добавкой NaCl равна $\sim$120 А независимо от величины расклинивающего давления. Сделан вывод, что в предельной пленке оба монослоя олеата «физически» гидратированы, причем слой гидратационной воды полимолекулярен. Пленки толщиной 120—400 А неустойчивы, в них образуются круглые зоны предельной толщины (темные пятна при монохроматич. освещении), резко отграниченные от окружающей пленки и обладающие свойствами особой фазы. В дискуссии Дерягин и Абрикосова указали, что их эксперим. данные о величине сил молекулярного взаимодействия между макроскопич. телами в функции толщины зазора H между ними удовлетворительно согласуются с теоретич. расчетами Е. М. Лифшица. Полученные Овербеком и Спарнаем на несколько порядков более высокие значения этих сил, повидимому, объясняются остаточными электрич. зарядами на поверхностях в опытах этих авторов; быстрое же спадание сил притяжения с ростом H — «мозаичным» распределением зарядов обоих знаков на поверхностях, причем алгебраич. сумма зарядов равна нулю. Овербек указал в дискуссии на возможные источники ошибок в опытах Дерягина и Абрикосовой. Адамсон предложил объяснение результатам, полученным Дерягиным и Титиевской по адгезии кварцевых нитей, исходя из представления о зоне поляризации у поверхности раздела двух диэлектриков. Н. Ф.

6522. Равновесие пленочной и стыковой влаги в глинистых грунтах. Нерпин С. В., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 5, 50—54

Показано, что равновесие пленочной и стыковой влаги в грунтах при общей величине влажности, превышающей максим. гигроскопич. влагоемкость грунта, определяется условием постоянства хим. потенциала в любой точке жидкости, обладающей обычной текучестью, характерной для жидкости в объеме. Дана зависимость влажности грунта от величины объемных сил в условиях центрифугирования образца грунта. Правильность полученной зависимости проверена путем сопоставления вычисленных значений влажности с полученными эксперим. путем. С. Н.

6523. Жидкие металлы. Часть II. Поверхностное натяжение жидкого натрия; метод определения объема капель. Аддисон, Аддисон, Керридж, Льюис (Liquid metals. Part II. The surface tension of liquid sodium: the drop-volume technique. Addison C. C., Addison W. E., Kerridge D. H., Lewis J.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2262—2264 (англ.)

Сталагмометрическим методом со стеклянным капилляром определено поверхностное натяжение жидкого натрия γ в атмосфере аргона в интервале т-р 110—220°. В подтверждение результатов, полученных ранее с вертикальной металлич. пластинкой (часть I, РЖХим, 1955, 28612), найдено, что $d\gamma/dt = 0{,}1$ *дн* $см^{-1}$ *град*$^{-1}$; экстраполяция до т-ры плавления Na дает γ=202 *дн* $см^{-1}$, т. е. на 7 *дн* $см^{-1}$ выше, чем в прежней работе, что объясняется непрерывным образованием свежей поверхности в сталагмометрич. методе. А. Г.

6524. Об одном косвенном методе определения поверхностного натяжения неполярных жидкостей. Роскин Е. С., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 6, 1007—1009

Исходя из ур-ния В. К. Маркова (РЖХим, 1955, 31168), автор выводит следующее выражение для поверхностного натяжения неполярной жидкости: $\gamma = [(D-d)/(D-d)_{T'}]^4$, где D и d — плотности соответственно жидкости и ее насыщ. пара при данной т-ре (без индекса) и при т-ре T', отвечающей минимуму функции $\psi(T) = D/(D-d)\,p$ (p — давление пара жидкости при т-ре T'). На примере C_6H_6, CCl_4, диэтилового эфира и других соединений показано, что значения γ для неполярных органич. жидкостей, рассчитанные по приведенной ф-ле, близки к табличным значениям. Е. Р.

6525. О зависимости между поверхностным натяжением, энергией связи и ионными радиусами. Осипов О. А., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 6, 1171—1172

Для ряда в-в сопоставлены величины поверхностного натяжения σ со значениями величин энергии ординарной связи ε, энергии кристаллич. решетки U и ионными радиусами r. Показано, что в ряду солей Li^+, Na^+ K^+, Rb^+ с одинаковыми анионами σ линейно уменьшается с r. Анионы по величине σ располагают-

ся в ряд: $BO_2^- > SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > NO_3^- > J^-$. Для галогенов щел. металлов σ линейно растет с U. В рядах $PCl_3 - PBr_3 - PJ_3$, $C_6H_5F - C_6H_5Cl - C_6H_5Br - C_6H_5J$, $n\text{-}CH_3C_6H_4Cl - n\text{-}CH_3C_6H_4Br - n\text{-}CH_3C_6H_4J$, $C_4H_9Cl - C_4H_9Br - C_4H_9J$, $C_3H_7Cl - C_3H_7Br - C_3H_7J$ σ строго линейно уменьшается с ε. Высказано предположение о наличии таких же закономерностей и в других группах периодической системы. И. С.

6526. Поверхностное натяжение жидкого He^3 в интервале температур 0,93—3,34° К. Письмо в ред. Зиновьева К. Н., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 1, 125

Измерения производились методом поднятия жидкости в капиллярах (диам. 0,360, 0,224, 0,188 *мм*, длиной 2 *см*). Коэфф. поверхностного натяжения α убывает с увеличением т-ры примерно по линейному закону (с меньшим наклоном, чем для He^4), обращаясь в нуль при $T_{кр} = 3{,}34°$ К. При $T = 1°$ К $\alpha = 0{,}14$ *дн/см*, что в 2,5 раза меньше, чем у He^4. В. У.

6527. Смешанные монослои изодекстропимаровой кислоты и нормальных жирных кислот с большой углеводородной цепью. Брууи (Mixed monolayers of isodextropimaric and normal long chain fatty acids. Bruun Henrik H.), Acta chem. scand., 1955, 9, № 4, 712—714 (англ.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 51619) определены средние площади на молекулу, при поверхностном давл. 1, 5 *дн/см* и 20° в смешанных монослоях, содержащих изодекстропимаровую к-ту (I) и одну из жирных к-т (ЖК) с нормальной углеводородной цепью C_{14}—C_{24} на води. р-ре HCl, pH 3. Во всех случаях кроме C_{14} найденные площади больше, чем рассчитанные для идеальной смеси. Отклонение от идеальности больше всего для C_{16}. Максим. отклонение в смесях I с ЖК C_{16}, C_{18}, C_{20}, C_{22} и C_{24} наблюдается при молярной доле ЖК в смеси, равной соответственно 0,60; 0,32; 0,17; 0,10; 0,07. Верхняя часть монослоя смеси I+ЖК состоит из выступающих частей молекул ЖК, а нижняя — из плотно упакованных молекул I и нижних частей молекул ЖК. Отклонение от аддитивности площади связано с взаимодействием свободно вращающихся верхних частей (углеводородных цепей) молекул ЖК. Из геометрических соображений автор делает вывод, что максим. отклонение наблюдается, когда концы молекул соприкасаются друг с другом. И. С.

6528. К теории активированной адсорбции. I, II. Волькенштейн Ф. Ф., Ж. физ. химии, 1953, 27, № 2, 159—177

Рассматривая адсорбцию (А) на ионном кристалле (Кр) и полагая, что центрами А служат свободные электроны на поверхности Кр (электрон в поверхностной зоне проводимости), автор получает закономерности, специфичные для активированной А, хотя потенциальный барьер на адсорбционной кривой отсутствует. Роль электронов как центров А и механизм хим. А на ионном Кр были исследованы автором ранее. Показано, что общее число адсорбционных центров возрастает по мере заполнения поверхности адсорбатом, а число свободных адсорбционных центров медленно убывает. При заданном заполнении общее число адсорбционных центров экспоненциально возрастает с т-рой. Кинетика А при не слишком малых заполнениях описывается ур-нием Бэнхема, которое обычно рассматривается как свидетельство неоднородности поверхности. О. К.

6529. О ионной связи при химической адсорбции на полупроводниках. Волькенштейн Ф. Ф., Рогинский С. З., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 3, 485—495

В дополнение к одноэлектронной и двухэлектронной ковалентным связям химически адсорбированного одновалентного электроположительного атома (ЭПА) с поверхностью ионного кристалла (ИК) рассмотрен третий тип связи ЭПА с ИК — ионная связь, которая обеспечивается акцепторно-донорной ролью ЭПА в хемосорбции. Переход от одного типа связи ЭПА с ИК к другому представляет собой р-цию электронного обмена между ЭПА и ИК. Показано, что распределение ЭПА по состояниям, соответствующим различным типам связей, определяется конц-иями электронного или дырочного газа на поверхности ИК. З. В.

6530. Замечания о статистических методах вывода функции распределения энергии адсорбции на неоднородной поверхности. Данон (Remarques sur les méthodes statistiques de dérivation de la fonction de distribution de l'énergie d'adsorption sur une surface hétérogène. Danon Jacques), J. chim. phys et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 5, 392—395 (франц.

Показано, что предложенное С.З. Рогинским (Докл. АН СССР, 1944, 45, 61) приближенное решение интегрального ур-ния, связывающего функцию распределения (ФР) энергии адсорбции на неоднородной поверхности с изотермой адсорбции, является частным случаем более общего решения, предложенного позже Сипсом (Sips R., J. Chem. Phys., 1948, 16, 490; 1950, 18, 1024), и статистически эквивалентно пренебрежению конфигурационной составляющей энтропии адсорбированных молекул. Метод Сипса и метод Рогинского (с учетом ограничений, касающихся вида ФР) позволяют с помощью изотермы адсорбции, измеренной в области малых давлений (конц-ий), приближенно вывести ФР для этой области. З. В.

6531. Химическая адсорбция атомов на поверхности кристалла, содержащей дефекты структуры. Бонч-Бруевич В. Л., Ж. физ. химии, 1953, 27, № 7, 960—967

Методом, описанным в предыдущей работе (РЖХим 1955, 45597), теоретически исследована хемосорбция атомов с одним валентным электроном и молекулы H_2 на поверхности, содержащей электроположительные дефекты. Поверхностная конц-ия дефектов (пустые металлоидные узлы, междуузельные металлич. ионы и т. д.) предполагается малой. Поэтому рассматривается адсорбция вблизи одного дефекта независимо от остальных. Кроме того, как и в предыдущей работе, пренебрегается взаимодействием электронов проводимости с электронами локальных уровней. Следовательно задача сводится к одноэлектронной в случае адсорбции атома вблизи свободного дефекта и к двухэлектронной для адсорбции вблизи дефекта, уже захватившего один из электронов решетки. Полученные ур-ния решаются методом Лондона-Гайтлера. Выводы: 1. Любой положительно заряженный дефект поверхности представляет собой активный центр для хемосорбции водородоподобных атомов. 2. Имеются два вида связи хемосорбированного атома с поверхностью (соответственно локализации одного или двух атомов вблизи дефекта и адсорбированного атома). Первый дает лишь ничтожный выигрыш теплоты адсорбции, второй ведет к значительному повышению теплоты адсорбции (~20—30 *ккал/моль* для MgO). 3. При определенных условиях (достаточно малые ионные радиусы) число активных центров зависит от т-ры (при постоянстве общего числа дефектов). 4. Молекула H_2, будучи адсорбирована на поверхности с электроположительными дефектами, диссоциирует на атомы, каждый из которых присоединяется к одному из дефектов. 5. Физ. и хим. свойства хемосорбированных атомов не совпадают со свойствами соответствующих в-в в газовой фазе. Д. З.

6532. Диэлектрический метод. Новый способ исследования адсорбции воды. Ле-Бо, Ле-Монтаньe (La méthode diélectrique, nouveau procédé d'étude de l'adsorption de l'eau. Le Bot Jean, Le

Montagner Serge), J. phys. et radium, 1955, 16, № 2, 163—164 (франц.)

Описанным ранее (РЖХим, 1955, 28625) методом в области сантиметровых волн при обычной т-ре исследована адсорбция паров воды на 4 силикагелях и 2 алюмогелях различной пористой структуры (РЖХим, 1954, 39330; 1955, 39773). По измеренным изотермам адсорбции и кривым $\varepsilon = f(T)$ (ε—диэлектрич. проницаемость адсорбированной воды) найдено, что зависимость абс. т-ры T_ε, соответствующей максимуму ε, от относительного давления паров воды во всех исследованных случаях выражается прямой с четким изломом в точке, соответствующей заполнению монослоя. Наклон начального участка прямой до излома тем круче, чем крупнее поры геля. Объем монослоя в точке излома хорошо согласуется с величиной V_m, определенной по БЭТ, что, по мнению авторов, является независимым доказательством применимости теории БЭТ к данному случаю. З. В.

6533. Исследование адсорбции паров в области низких давлений. Влияние свойств поверхности на прерывность изотерм. Уцуги (Studies on the adsorption of vapours in low pressure ranges. The effect of surface properties on the discontinuity of isotherms. Utsugi Hiroshi), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts. Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 1, 131—135 (англ.)

В интервале т-р от—5 до 90° через каждые 5—10° весовым и объемным методом измерены изотермы сорбции C_2H_5OH на смешанном геле состава $2Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$, полученном осаждением смеси р-ров $FeCl_3$ и $Ti(SO_4)_2$ аммиаком. Откачивание с прогревом образцов при т-рах 150, 250, 350 и 450° изменяет их уд. поверхность соответственно до 289, 249, 227 и 149 $м^2/г$. Показано, что в интервале давлений 10^{-3}—10^{-2} *мм* рт. ст. на изотермах образцов, прогретых при 250 и 350°, наблюдается воспроизводимый и полностью обратимый вертикальный скачок. Сделан вывод, что прерывность изотерм существенно зависит от состояния поверхности адсорбента — в данном случае от кол-ва воды в геле (~1% в этих образцах). Эксперим. данные хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по ф-ле Хилла (Hill T. L., J. Chem. Phys., 1946, **14**, 441), выведенной из предположения о подвижности молекул адсорбата. Кроме того, на участке прерывности изотерм изостерич. теплота адсорбции почти постоянна и равна 2 *ккал/моль*. Отсюда сделан вывод, что прерывность изотерм связана с конденсационными явлениями в адсорбционной пленке, вызванными взаимодействием молекул адсорбата друг с другом и с твердой поверхностью. З. В.

6534. Площадки, занимаемые молекулами адсорбатов. Киплинг (Molecular areas of adsorbates. Kipling J. J.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 2, 156—157 (англ.)

Величины молекулярных площадок, найденные при измерениях на водн. поверхности, не всегда могут быть использованы в качестве критерия для суждения об ориентации молекул адсорбата на твердых поверхностях. В случае адсорбции спиртов и аминов на гидрофобной поверхности следует пользоваться величиной 18,4 $А^2$ на молекулу, рассчитанной по рентгенографич. данным для углеводородной цепи (измеренная ранее величина для адсорбции этилового спирта на древесном угле равна 17,9 $А^2$ на молекулу). В случае жирных к-т, сложных эфиров, амидов, кетонов и производных мочевины измеренная ранее величина 20,5 $А^2$ на молекулу объясняется тем, что карбонильная группа выступает за границы попереч. сечения углеводородной цепи. З. В.

6535. Окислы урана. Часть V. Хемосорбция кислорода на UO_2 и на твердых растворах UO_2-ThO_2. Роберте (The oxides of uranium. Part V. The chemisorption of oxygen on UO_2 and on UO_2-ThO_2 solid solutions. Roberts L. E. J.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3332—3339 (англ.)

Кислород быстро хемосорбируется на свежевосстановленных поверхностях UO_2 при —183°, а также на поверхностях смешанных кристаллов UO_2-ThO_2, если последние образованы дроблением макрокристаллических образцов. При более высоких т-рах происходит физ. адсорбция. Хемосорбция O_2 на UO_2 протекает с нулевой или очень малой энергией активации на всей поверхности; в этом отношении UO_2 более сходна с металлами, чем с такими окислами как, напр., Cu_2O. В первичном акте хемосорбции одна молекула O_2 реагирует с единичным центром U^{4+}. По крайней мере половина поверхностных ионов U^{4+} реагирует с O_2 и только около 30% занятых при этом центров освобождается при высокотемпературной откачке. Ионы Th^{4+}, повидимому, избирательно концентрируются в поверхностных слоях смешанных кристаллов UO_2-ThO_2 с малой конц-ией UO_2, восстанавливавшихся при 1200—1400°. При 0 и 25° O_2 поглощается не только поверхностью UO_2, он начинает, повидимому, растворяться в решетке окисла. Часть IV, см. реф. 6191. З. В.

6536. Химическая и физическая адсорбция на твердых окислах и гидроокисях. Киплинг, Пикалл (Chemical and physical adsorption on solid oxides and hydroxides. Kipling J. J., Peakall D. B.), Research, 1955, **8**, № 6, S31—S32 (англ.)

В качестве критериев хим. адсорбции приняты специфичность и необратимость, т. е. падение скорости десорбции до неизмеримо малого значения при еще значительной степени покрытия адсорбента. Необратимая адсорбция H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, *н*-C_3H_7OH и *н*-C_4H_9OH на γ-AlO·OH и γ-Al_2O_3 в кол-вах, как раз достаточных для превращения их поверхности в $Al(OH)_3$, и обратимая адсорбция этих в-в на силикагеле показывают, что хемосорбция характерна для окисных адсорбентов, но не для гидроокисей. Меньшая хемосорбция спиртов по сравнению с водой объясняется размерами алкильной группы. З. В.

6537. Хемосорбция кислорода на углеродных адсорбентах. Лобенстейн, Дейц (Oxygen chemisorption on carbon adsorbents. Loebenstein William V., Deitz Victor R.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 6, 481—487 (англ.)

При 200° в статич. условиях без отвода продуктов р-ции подробно изучена хемосорбция O_2 на костяном угле (1 свежий и 2 отработанных образца, применявшихся для очистки сахарного сиропа), активном угле из скорлупы кокосовых орехов и каналовой саже с уд. поверхностью S 121, 63, 50, 1700 и 147 $м^2/г$ соответственно. Отдельно определялось кол-во H_2O, CO_2 и CO, образующихся при горении угля, которым сопровождается хемосорбция, и тех же газов, выделившихся при последующей десорбции хемосорбированного O_2, вызванной повышением т-ры от 200 до 400°. Таким образом можно было различить O_2, участвующий в горении угля, и хемосорбированный O_2. 24-часовая обработка адсорбентов азотом при 400° приводит к воспроизводимому полному извлечению введенного O_2. Показано, что процессы хемосорбции O_2 и одновременного горения углей связаны между собой, причем все образцы обнаруживают общие закономерности, различаясь лишь количеств. характеристиками. Суммарное отношение C : H в газообразных продуктах постоянно и равно ~5, а в случае предварительной обработки водородом при 200 и 400° снижается соответственно до 2,3 и 1,1. Отношение кол-в O_2, выделяющихся при десорбции в виде CO_2 и CO, убывает при проведении последовательных опытов на одном и том же образце за счет уменьшения кол-ва CO_2 (кол-во десорбируемого CO не изме-

няется). Рассчитанная по S степень покрытия поверхности хемосорбированным O_2 равна 0,01—0,06. Это кол-во O_2 составляет только часть общего кол-ва O_2 на поверхности углей. Предварительная обработка углей водородом при 400°, в ходе которой, повидимому, образуются ковалентные связи C—H, ведет к увеличению хемосорбции O_2, но S при этом не изменяется. Присутствие продуктов горения угля замедляет распад хемосорбционного комплекса при 200°. З. В.

6538. Термодинамическое исследование адсорбции паров бензола на активных углях. Эверетт, Уиттон (A thermodynamic study of the adsorption of benzene vapour by active charcoals. Everett D. H., Whitton W. I.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1180, 91—110 (англ.)

При 15, 20, 25, 30 и 35° на кварцевых пружинных весах измерены изотермы адсорбции бензола на 4 образцах угля из скорлупы кокосового ореха, активированных при 850° водяным паром до различной степени обгара. Все изотермы соответствуют II типу по БЭТ с гистерезисной петлей. С помощью ур-ния Клаузиуса —Клапейрона рассчитаны дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции и десорбции. Подробно обсуждены различные участки адсорбционной ветви изотермы, соответствующие заполнению монослоя, полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации вблизи $p/p_s=1$, и десорбционная ветвь изотермы. Рассмотрены существующие теории адсорбционного гистерезиса и, для объяснения наблюденных термодинамич. характеристик, предложена модель цилиндрич. симметричной поры с расширенным устьем. Одновременное опорожнение крупных пор и десорбция из монослоя в случае такой модели вносят неопределенность при применении ур-ния Кельвина для расчета распределения радиусов пор. В отличие от «бутылочной» теории гистерезиса предполагается, что необратимые явления происходят не при десорбции, а при адсорбции. Подчеркнута определяющая роль относительных размеров пор и адсорбированных молекул и показано, что точка начала гистерезисной петли (соответствующая заполнению пор, радиус которых равен, как правило, удвоенному диаметру адсорбируемых молекул) является скорее характеристикой адсорбируемой молекулы, чем структуры адсорбента. З. В.

6539. Адсорбция карбоксиметилцеллюлозы на хлопке. Штавиц, Клаус, Кремер (Das Grenzflächenverhalten von Carboxymethylcellulose an Baumwolle. Stawitz J., Klaus W., Krämer H.), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 2/3, 166 (нем.)

Исследована адсорбция меченной C^{14} карбоксиметилцеллюлозы (I) на хлопке из $5\cdot10^{-5}$ —$2{,}5\cdot10^{-4}$ %-ных водн. р-ров I. Образцы хлопка помещались в р-ры I на 1 час при перемешивании. Затем измерялась пропорциональная конц-ии I интенсивность излучения слоя I, полученного при выпаривании 2 $см^3$ фильтрата на алюминиевой пластинке. Средняя точность измерений равна 1,8%. Показано, что конц-ия исследуемых р-ров практически не меняется после контактирования с хлопком. Это свидетельствует о том, что адсорбция I на поверхности хлопка ничтожно мала. М. Л.

6540. Набухание монтмориллонита. Норриш (The swelling of montmorillonite. Norrish K.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 120—134 (англ.)

Набухание монтмориллонита (I) в р-рах электролитов происходит в 3 стадии. 1) Кристаллич. набухание при содержании воды до 0,5 $г/г$ I; межплоскостное расстояние в решетке d растет от 9,5 до 20 А. 2) Поглощение воды от 0,5 до 10 $г/г$ I, сопровождающееся увеличением d до ~300 А и увеличением объема в 20 раз; I переходит в этой стадии в жидко-кристаллич. форму. 3) При еще большем содержании воды образуется тиксотропный гель и золь I. Автор изучил набухание I в 1-й и 2-й стадиях методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Разработана микрометодика, при которой для всех измерений достаточно 0,2 $г$ I. Высушиванием геля на стекле получают пленку I толщиной 0,03 $мм$, режут ее на полоски $0{,}25\times2$ $мм$ и вместе с р-ром помещают в пластмассовые капилляры для набухания и последующей съемки. Характер набухания I определяется в основном катионом соли. В присутствии H^+, Li^+ и Na^+ при большой их конц-ии c идет 1-я стадия, и на рентгенограммах получаются четкие линии, соответствующие $d=15{,}4-22{,}5$ А. При меньшей c набухание I продолжается, и во 2-й стадии равновесные значения d растут пропорционально $c^{-1/3}$. I, насыщенный NH_4^+, K^+ или Cs^+, набухает лишь до $d=15$ А, но K-I и NH_4-I с большим d можно получить, замещая катион в сильно набухшем Na-I. В солях с 2- и 3-валентными катионами Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} и Al^{3+} идет лишь 1-я стадия набухания I. Степень набухания в 1-й стадии зависит от отношения сил отталкивания, связанных с ростом гидратных оболочек, внедряющихся между силикатными слоями I катионов, и сил притяжения между слоями. Это отношение пропорционально $U\varepsilon/v^2$ (U и v — соответственно энергия гидратации и валентность катиона, ε — диэлектрич. проницаемость среды) и $\varepsilon/r^{1/3}$, где r — радиус катиона. Максим. величина d при кристаллич. набухании I в р-рах Li^+, H_3O^+, Al^{3+}, Mg^{2+}, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, K^+, NH_4^+, Cs^+ равна соответственно 22,0; 22,0; 19,0; 19,0; 19,0; 19,0; 19,0; 15,0; 15,0; 13,8 А и меняется симбатно с величинами $U\varepsilon/v^2$ и $\varepsilon/r^{1/3}$ (кроме иона H_3O^+). В ряду минералов: пирофиллин, I, вермикулит, слюда максим. набухание уменьшается с ростом плотности заряда на поверхности кристаллич. слоев. Для перехода от 1-й к 2-й стадии набухания U должна быть достаточна, чтобы преодолеть потенциальный барьер, связанный с силами притяжения. При $d>30$ А набухание I в р-рах Li^+, H^+, Na^+ следует ф-ле $d=21+11{,}4c^{-1/3}$, где c выражена в $г\text{-}экв/л$. Пользуясь этой ф-лой и ур-ниями Фервея — Овербека для сил взаимодействия двойных слоев, автор показывает, что сила взаимодействия между силикатными слоями I меняется в зависимости от расстояния D по закону $P=KD^{-1{,}81}$, где K — постоянная. См. также РЖХим, 1954, 47904. И. С.

6541. Разделение газов сорбционным способом. Вирт (Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge. II. Wirth H.), Monatsh. Chem., 1953, **84**, № 4, 741—750 (англ.)

В развитие предыдущей работы (часть I, РЖХим 1953, 2894) изучено разделение смесей N_2-O_2, C_2H_6-C_2H_4-C_2H_2-CO_2 на активированном угле и силикагеле по методу последовательной десорбции. Описана спец. вакуумная аппаратура для этих опытов, обеспечивающая повышение остроты разделения и возможность применения метода к аналитич. целям. В. А.

6542. Применение кондуктометрии в распределительной хроматографии на бумаге. Болевский, Логинов (Zastosowanie konduktometrii w rozdzielczej chromatografii bibułowej. Bolewski K., Loginow W.), Przem. chem., 1955, **11**, № 7, 380—384 (польск.; резюме русс., англ.)

Предложен кондуктометрич. метод колич. определения в-в при хроматографии на бумаге. Описан спец. аппарат для этой цели. Опыты с катионами Ni^{2+}, Cu^{2+} и Fe^{3+} в различных конц-иях дали удовлетворительные результаты. В. А.

6543. О связи величины R_f со строением при хроматографии углеводов на бумаге. Леви (An approach

to the correlation of R_f value with structure in the paper chromatography of carbohydrate compounds. Levy M. Frank), Analyt. Chem., 1954, 26, № 11, 1849—1850 (англ.)

Сделана попытка найти такую функцию константы R_f, которая для любой пары соединений типа X—CH_2OH (альдогексозы) и X—CH_3 (альдометилозы) или X—CH_2OH и X—COOH (альдогексуроновые к-ты) отличалась бы на постоянную величину K. На основе обработки данных Ишервуда и Джермина (Isherwood F.A., Jermyn M. A., Biochem. J., 1951, 48, 515), полученных со смесью этилацетат—уксусная к-та—вода, предложено выражение $(R_f^{-1}-1)^n$, дающее при $n=0{,}47$ наибольшее постоянство величины, K в ряду альдогексоз: аллозы, альтрозы, глюкозы, маннозы, идозы, галактозы и талозы. Несколько меньшее постоянство K получается для альдогептоз, метилфуранозидов и пиранозидов альдогексоз. В. А.

6544. **Хроматография изомеров ароматического ряда. I. Связь между дипольным моментом и величиной R_f для производных бензола. II. Использование уравнения ЛеРозена. III. Связь между дипольным моментом и величиной R_f для производных нафталина. Франц, Латинак** (Chromatografie aromatických isomerů. I. Vztah mezi dipólovým momentem a hodnotou R_f benzenových derivátů. II. Úprava Le Rosenovy rovnice. III. Vztah mezi dipólovým momentem a hodnotou R_f naftalenových derivátů. Franc Jaroslav, Latinák Josef), Chem. listy, 1955, 49, № 3, 317—332 (чеш.)

Часть I. В развитие более ранних работ (Arnold R. T., J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1611; Karrer P., Nielsen N., Zangger-Festschrift. Zürich, Rascher und Co., 1934) установлено, что для целого ряда изомеров—производных бензола — справедлива эмпирич. ф-ла, связывающая величину R_f с величиной дипольного момента μ: $R_f = K \pm 0{,}1\ \mu$ (1), где K — постоянная для данной группы изомеров, зависящая от сорбента, р-рителя и т-ры. Знак минус берется в случае полярного, знак плюс в случае неполярного сорбента. Рассчитанные по ф-ле (1) значения R_f в среднем с точностью до $\pm 0{,}02$ совпадают с приведенными в литературе. Бо́льшие расхождения характерны для *орто*-дизамещ. производных бензола, образующих внутримолекулярную водородную связь. Ф-ла не применима для в-в, μ которых не равны μ, рассчитанным на основании векторной модели (в случае отклонения от копланарности, образования внутримолекулярной водородной связи, значительного орто-эффекта и т. д.), а также в случае, если р-ритель не является химически индифферентным.

Часть II. Показано, что ур-ние ЛеРозена (РЖХим, 1954, 12546) для расчета R_f при хроматографии на различных адсорбентах может быть объединено с ф-лой (1). Эксперим. значения R_f, найденные при хроматографировании *о*- и *п*-нитроанилинов, хлорфенолов, нитрофенолов, крезолов и анизидинов бензолом на силикагеле значительно лучше согласуются с результатами вычислений R_f по объединенной ф-ле, чем по исходному ур-нию ЛеРозена.

Часть III. Показано, что ф-ла (1) может быть применена также для вычисления R_f дизамещ. производных нафталина, однако с меньшей точностью, чем для бензольных производных. Влияние орто-эффекта и внутримолекулярных водородных связей сказывается и в данном случае. В. С.

6545. **К теории градиентного элюционного анализа. Драке** (Contributions to the theory of gradient elution analysis. Drake Birger), Arkiv kemi, 1955, 8, № 1, 1—21 (англ.)

При градиентном элюировании движение хроматографич. полосы вытесняемого в-ва (В) зависит от формы задаваемого градиента конц-ии вытесняющего в-ва (Э) и от зависимости между скоростью движения В и конц-ией Э, а в случае целинейной изотермы сорбции В — также и от конц-ии В. Рассмотрены два вида задаваемого во входящем р-ре градиента Э—экспоненциальный и линейный, и два вида изотерм сорбции В и Э — линейная и криволинейная (в общем виде), и выводятся ур-ния движения полос с соответствующими графиками. В случае линейных изотерм сорбции В и Э эти ур-ния даются в форме функций $h = J(v)$, где h — длина сорбирующего слоя, v — объем пропущенного р-ра, при заданных значениях исходных конц-ий запасных р-ров и объемов смесительных камер, из которых производится подача на колонку р-ра переменной конц-ии. Для более сложных случаев (криволинейные изотермы) находится лишь приближенное решение задачи о движении полос. Делается вывод, что метод градиентного элюирования, обладая рядом преимуществ перед обычной хроматографией, все же не дает гарантии более полного разделения компонентов, так как, создавая более узкие полосы, в то же время ведет к их сближению друг с другом. В. А

6546. **Хроматография алкалоидов на бумаге растворами электролитов. Поведение кислотной фракции хроматографируемых солей. Распространение этого метода на другие амины. Респландп, Саньe** (Chromatographie sur papier d'alcaloïdes par des solutions d'électrolytes. Comportement de la fraction acide des sels chromatographiés. Extension de la technique à d'autres amines. Resplandy Albert, Sannié Charles), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 1, 65—67 (франц.)

При хроматографировании р-рами электролитов на бумаге солей алкалоидов с органич. к-тами величины R_f не зависят от природы к-ты: к-та и основание движутся независимо друг от друга, постепенно разделяясь (РЖХим, 1955, 16528). Кроме того, R_f зависят от природы функциональных безазотистых групп (РЖХим, 1955, 18467). Эти свойства позволяют применить технику промывания электролитами к хроматографич. разделению смесей природных и синтетич. аминов и аминопроизводных. Кривые R_f — конц-ия электролита (*C*) для членов одного гомологич. ряда (α-аминокислоты, β-индоловые к-ты, соли четвертичных аммониевых оснований и т. п.) образуют пучки, подобные описанным для семейства алкалоидов. В случае в-в со сходной структурой, но относящихся к различным гомологич. рядам (напр. β-фенилизопропиламин, эфедрин и фенилаланин или триптофан, триптамин и грамин), кривые (R_f, *C*) при элюировании р-рами $(NH_4)_2SO_4$ образуют узкий пучок с пересечениями подобно группам природных алкалоидов. Анализ строения алкалоидов может быть сильно облегчен путем хроматографич. разделения N-содержащих в-в, образующихся при разложении алкалоидов. В. А.

6547. **Соотношение между величиной смещения и эквивалентной электропроводностью ионов в электрохроматографии на бумаге. Ясунага, Симомура** (沪紙通電クロマトグラフィーに於けるイオンの泳動距離と當量電導度との關係. 安永峻五, 下村脩), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 3, 321—322 (япон.)

Величина отношения $k = l/R_f L$ (l — смещение ионов при электрофорезе на бумаге, R_f — хроматографич. по-

стоянная этих ионов и L — смещение ионов в отсутствие адсорбции, вычисленное из их эквивалентной электропроводности) теоретически должна быть постоянной, близкой к единице. Электрофоретич. и хроматографич измерения, проведенные в 0,1 н. $NaNO_3$ в качестве проявляющего р-ра в случае хроматографии и смачивающего р-ра в случае электрофореза при 25° и 10 *в/см*, показали, что для ионов Cl^-, Br^-, ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-, SO_4^{2-}, CNS^- и иона пикриновой к-ты $k = 0{,}85 \pm 0{,}01$; для NH_4^+, Mg^{2+} и Zn^{2+} $k = 1{,}01 \pm 0{,}1$; для Ba^{2+} $k = 0{,}93$; для Cu^{2+} $k = 1{,}60$. Н. Ф.

6548. Ионообменники. Пьянтанида (Gli scambiatori di ioni. P i a n t a n i d a C e s a r e), Sapere, 1954, № 465—466, 165—167 (итал.)

Популярный обзор по применению ионитов в промышленности и в лаборатории. В. С.

6549. Осмотическая точка зрения на ионообменное равновесие. I. Аниониты. Солдано, Чеснат (The osmotic approach to ion-exchange equilibrium. I. Anion exchangers. S o l d a n o B., C h e s n u t D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1334—1339 (англ.)

Для проверки предположения (Glueckauf, Proc. Roy. Soc., 1952, **A 214**, 207), что свободная энергия ионного обмена может быть приравнена осмотич. работе набухания ионита, согласно ур-нию: $RT'[\ln D + \ln(\gamma_1'/\gamma_2')_s - \ln(\gamma_1'/\gamma_2')_r = P(\bar{V}_1 - \bar{V}_2)$, где $D = (m_1'/m_2')_r/(m_1'/m_2')_s$ — отношение равновесных моляльностей ионов, P — давление набухания, $\bar{V}_i$ — парц. молальные объемы гидратированных ионов в ионите, индексы r и s относятся к фазам ионита и внешнего р-ра, предлагается теоретич. обоснование методов нахождения всех величин, входящих в ур-ние. Осмотич. член определяется ранее описанным способом (РЖХим, 1955, 20901). Отношение коэфф. активности $(\gamma_1/\gamma_2)_r$ вычисляется из осмотич. коэфф. ϕ (РЖХим, 1956, 558) с помощью ур-ния Гиббса-Дюгема: сначала определяется отношение $(\gamma_1^0/\gamma_2^0)_r$ для чистых солевых форм ионита, затем применяется модифицированное правило Харнеда: $\lg(\gamma_1'/\gamma_2')_r = \lg(\gamma_1^0/\gamma_2^0) + \alpha_{21}m_1 - \alpha_{12}m_2$, где α_{ij} — коэфф. взаимодействия ионов в смешанной системе, определяемые эмпирически из сопоставления величин D для ионитов при разных значениях $m = (m_1 + m_2)_r$ и для чистых солевых форм. В последнем случае, при определении D один из компонентов берется в виде радиоактивного изотопа в невесомом кол-ве. Приводятся эксперим. данные по обмену анионов Br^-—F^-, Br^-—Cl^- и Br^-—J^- на анионитах типа дауекс-2 $(R\text{-}N^+(CH_3)_2\,C_2H_4OH)$ с 0,5—16% дивинилбензола. Эксперим. точки хорошо ложатся на теоретич. кривые зависимости D от m. В. А.

6550. Осмотическая точка зрения на ионообменное равновесие. II. Катиониты. Солдано, Ларсон, Майерс (The osmotic approach to ion-exchange equilibrium. II. Cation exchangers. S o l d a n o B., L a r s o n O. V., M y e r s G. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1339—1344 (англ.)

Приводятся результаты эксперим. проверки теории (реф. 6549) для ряда катионов (H^+, Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Cs^+, Ag^+) и их попарных комбинаций при обмене на сульфо-полистирольных катионитах с содержанием ДВБ 1—24%. Предельное набухание, выражаемое величиной моляльности m чистой солевой формы катионита, варьирует в пределах от $m = 1{,}06$ (H^+ при 2% ДВБ) до $m = 16{,}9$ (Cs^+ при 24% ДВБ). Подробно исследован вопрос о вычислении $(\gamma_1'/\gamma_2')_r$, исходя из осмотич. коэфф. φ для чистых солевых форм. Для этого изучена зависимость D от m_1/m и от % ДВБ на примере обмена Na^+—Li^+ и найдено, что α_{12} и α_{21} ур-ния Харнеда далеко не сохраняют постоянства в зависимости от m. Поэтому используется следующее видоизменение основного ур-ния: $\lg D - P\Delta\bar{V}^0/2{,}3\,RT = \lg(\gamma_1'/\gamma_2')_r = \lg(\gamma_1^0/\gamma_2^0) - \alpha_{12}m_2 + \alpha_{21}m_1 + c$, где $\alpha_{12} = \alpha_{12}^0 R_1$ (α_{12}^0 — константа) и $R_1 = \ln(1 + bm) + bm(1 + bm)^{-1}$, ($b$ — константа, характерная для каждой солевой формы смолы) (РЖХим, 1956, 558), $\Delta\bar{V}^0$ — разность парц. объемов двух чистых солевых форм. Отношение $(\gamma_1'/\gamma_2')_s = 1$, так как опыты ведутся с 0,1 M р-рами, для которых справедливо правило Льюиса. Значения параметров c и α определены для ряда попарных комбинаций катионов, и на примере Na^+—Cs^+ показано хорошее согласие эксперим. величин D с вычисленными на основании этих значений параметров. Опыты обмена со следами катионов (радиоактивные изотопы) дают возможность анализа степени постоянства величин α и c. Предлагается эмпирич. правило: $|\alpha_{12}| = (r_1 - r_2/2)^{1/3}$, где r_i — кристаллографический радиус катиона в ангстремах. В. А.

6551. Об электроосмотическом переносе воды через катионообменивающие мембраны. Ода, Яватая (On the electro-osmotic water transport through cation-exchange resin membranes. O d a Y o s h i o, Y a w a t a y a T a d a s h i), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 4, 263—269 (англ.)

Исследован вопрос о зависимости кол-ва воды (v), перенесенной через катионообменную мембрану (Мб) сульфофенольного типа, от условий электролиза р-ров NaCl, $MgCl_2$ и Na_2SO_4, соответственно ур-нию $v = \beta It$, где I и t — сила тока и время электролиза, β — коэфф. пропорциональности, зависящий от природы и конц-ии электролита и от свойтв Мб. В результате изучения влияния всех факторов найдено, что величина β возрастает с увеличением числа переноса катиона в данной Мб и кол-ва воды, поглощаемой ею при набухании. Необходимо признать существование двух состояний воды в Мб: связанного и подвижного. Связанная вода обусловлена гидратацией полярных групп Мб; подвижная — гидратацией мигрирующих ионов. В. А.

6552. Электрохимическое исследование ионообменных мембран. Часть 2. Тадзима, Косака, Нисида, Сато (イオン交換膜の電氣化學的研究. 第2報. 田島榮, 小坂勇次郎, 小坂謙治, 佐藤章), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1953, **21**, 432—436 (япон.; резюме англ.)

Изготовлены мембраны (Мб) из различных ионообменивающих смол и поливинилхлорида. Характеризующие эти Мб мембранные потенциалы определены из измерений э.д.с. цепей типа Hg_2Cl_2, насыщ. KCl|KCl (a_1)|мембрана|KCl(a_2)| насыщ. KCl, Hg_2Cl_2. Найдено, что эти Мб обладают почти идеальной избирательной проницаемостью.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, 5690; A. Yamaguchi.

6553. Электрохимическое исследование ионообменных мембран. Часть 3. Электропроводность мембран, изготовленных из ионообменных смол и поливинилхлорида. Тадзима, Косака, Косака, Сато (イオン交換膜の電氣化學的研究. 第3報. イオン交換體とP.V.C.の混合膜の電導度について. 田島榮, 小坂勇次郎, 小坂謙治, 佐藤章), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 2, 67—71 (япон.; резюме англ.)

Электропроводность λ Мб, изготовленных из порошкообразных катионитов (амберлиты IR-120, IRC-50) или анионитов (амберлиты IRA-400, IR-413) с поливинилхлоридом в качестве связующего, измерялась в р-рах KCl. Установлено, что λ зависит от конц-ии KCl и уве-

личивается с повышением содержания ионита в Мб. λ хорошо отмытых Мб зависит не только от подвижности сорбированных ионов, от природы обменных групп и их конц-ии, но и от степени их диссоциации. Измерения диффузионного тока показали, что изученные Мб обладают весьма сильно выраженными свойствами полупроницаемости и что в случае слабокислотных и основных Мб ток переносится ионом OH^-. В. А.

6554. **Диффузия растворенных веществ через пористую мембрану. Влияние движения мембраны или жидкости. I. Вандор** (Diffusion gelöster Stoffe durch Porenmembrane und Einfluss des Bewegungszustandes der Membrane oder der Flüssigkeiten I Vándor J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 6, № 1 — 2, 33 — 44 (нем.; резюме русс., англ.)

Рассматривается изотермич. диффузия через пористую мембрану (Мб) идеального или регулярного р-ра с близкими по объему молекулами растворенного в-ва (В) и р-рителя (А). Из кинетич. соображений, без учета влияния мембранного потенциала, выведено выражение для числа молекул В, проходящих через Мб в единицу времени, в случае, когда с одной стороны Мб конц-ия равна C_B, а с другой —нулю (односторонняя диффузия): $I = (\beta\nu/\tau_0) = (\alpha/n\delta^2 M_B)(C_B/\tau)/[1 + (\alpha' n\beta\delta^2 M_B \nu_0)(C_B\tau_0/\tau)]$ (1), где α — доля молекул В у поверхности Мб, находящихся у входа в поры Мб; β — вероятность того, что попавшая в пору молекула В пройдет через Мб; δ — кинетич. диаметр молекул; ν_0 и ν — общее число пор и число занятых молекулами В пор на единицу площади Мб; τ_0 и τ — время пребывания молекул В в порах и на поверхности Мб; M_B — мол. вес В; n — суммарная молярная конц-ия А и В. В отличие от закона Фика ур-ние (1) дает не линейную, а гиперболич. зависимость I от C_B. При малых C_B, малых τ_0 и большом ν_0 ур-ние (1) переходит в закон Фика. С ростом C_B I достигает постоянного значения. Для двусторонней диффузии в первом приближении при небольшой разности конц-ий ΔC ур-ние (1) остается применимым, если C_B заменить на ΔC. Величины τ_0 и τ, а следовательно, и I зависят от движения Мб или жидкости. И. С.

См. также: Адсорбция 6317, 6451, 6452. 6466, 6486, 6487, 7603, 8045. Поверхн. натяжение 6472. Хроматография 7039, 7042, 7058, 7105, 8045; 2007Бх, 2010Бх, 2011Бх, 2021Бх. Ионный обмен 7040, 7041, 7067, 7088, 7142, 7189, 8169; 2014Бх. Электрофорез 2023—2030Бх, 2097Бх, 2115Бх, 2127Бх, 2132Бх, 2565Бх, 2730Бх, 2798Бх, 2802Бх. Тонкие пленки 6220, 6240, 7247. Др. вопр. 6021

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

6555. **Развитие основных направлений научной деятельности кафедры коллоидной химии МГУ. Ребиндер П. А., Ямпольский Б. Я., Сегалова Е. Е.,** Уч. зап. Моск. ун-та, 1955, № 174, 295—300

Обзор. Н. Ф.

6556. **Седиментационные коэффициенты малых молекул: методы измерения, основанные на кривой градиента показателя преломления. Седиментационный коэффициент полиглюкозы А. Болдуин** (Sedimentation coefficients of small molecules: methods of measurement based on the refractive-index gradient curve. The sedimentation coefficient of polyglucose A. Baldwin R. L.), Biochem. J., 1953, 55, № 4, 644—648 (англ.)

Описано применение расчетных процедур Гутфрейнда и Огстона (Gutfreund H., Ogston A. G., Biochem. J., 1949, 44, 163) к определению седиментационного коэффициента s синтетич. полиглюкозы А. Первая из этих процедур была применена без каких-либо модификаций, а вторая была модифицирована следующим образом. Метод Сведберга и Педерсена, как показывает автор, сводится к решению ур-ния вида $x_b - x_0 = c_f^{-1}\int_{x_0}^{X}(x - x_0)(dc/dx)\,dx$ (1), где x_0 — координата мениска, $x_b = x_0 \exp(\omega^2 st)$ (2) — положение, которое занимала бы в момент t абсолютно острая граница, X — координата некоторого сечения секториальной кюветы в области, в которой конц-ия седиментирующего в-ва c_f на протяжении всего опыта не зависит от x. В этом случае изменение c_f во времени определится известным соотношением $c_f = c_0 \exp(-2s\omega^2 t)$, где c_0 — исходная конц-ия, ω — угловая скорость ротора. Поэтому неудобством ур-ния (1) является необходимость предварительной оценки s для определения c_f, после чего уже s находится подстановкой (2) в (1). В случае низкомолекулярных в-в это затруднение удается обойти благодаря тому, что s мало и $c_f \approx c_0$. Для расчета s с точностью до 1%, очевидно, достаточно, чтобы $2\omega^2 t(\Delta s) \leqslant 0{,}01$, где $|\Delta s|$ — неточность оценки s. Так как в описываемых опытах $\omega^2 t \leqslant 2.5\cdot 10^{11}$ сек$^{-1}$, это условие выполняется уже при $|\Delta s| = 0{,}2$ ед. Сведберга. Расчетная процедура сводится тогда к довольно очевидному графич. интегрированию седиментационных диаграмм, т. е. кривых $(dn/dx,\ x)$, где n — показатель преломления. Измерения s обоими методами проводились в 0,1 M р-ре NaCl при конц-иях полиглюкозы 1,40; 0,97 и 0,61%. В обоих случаях s=0,80 ед. Сведберга ($\pm$3%). С. Ф.

6557. **К реологии дисперсных систем. Сообщение I. Теория непосредственного абсолютного измерения реологических свойств. Гродде** (Beiträge zur Rheologie disperser Systeme. I. Mitteilung: Theoretische Behandlung der direkten und absoluten Messung von Fließeigenschaften. Grodde K. H.), Erdöl und Kohle, 1953, 6, № 7, 380—385 (нем.)

Из теоретич. разбора типичных реологич. явлений выведены требования, предъявляемые к абс. вискозиметру с универсальной применимостью. Ни капиллярный вискозиметр, ни прибор с падающими шариками не пригодны для этой цели. Лишь вискозиметр Куэтта с концентрическими вращающимися цилиндрами в предельном случае малой по сравнению с диаметрами цилиндров ширины зазора между ними удовлетворяет указанным требованиям. Н. Ф.

6558. **Упрочнение дисперсных систем при повторных деформациях. Овчинникова Е. Н., Поповский Ю. М., Солдатов Б. И.,** Сб. физ.-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1954, № 5, 129—133

Авторами сконструирован прибор для определения кинетики деформации при постоянном напряжении для дисперсных систем, состоящих из порошков, смоченных жидкостью. Установлено явление упрочнения дисперсной системы кварц—вода в процессе деформации. Показано, что при данной нагрузке упрочнение системы достигает предельного значения при достаточно большом числе циклов деформаций. Е. О.

6559. **Определение истинного дзета-потенциала частиц диафрагмы с учетом поверхностной электропроводности и отношения объемов фаз. Гхош** (Evaluation of true zeta potential of the particles of a diaphragm, taking surface conductivity and phase volume ratio into account. Ghosh B. N.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 5, 121 (нем.)

Теоретически выведено соотношение между истинной величиной дзета-потенциала ζ и рассчитанным по уравнению Смолуховского из скорости электроосмоса значением ζ_a для частиц, образующих диафрагму, $\zeta/\zeta_a = 1 + \alpha 2\chi/rS$, где χ — уд. поверхностная электропроводность, r — радиус пор, S — уд. электропроводность свободной жидкости, $\alpha = 3r/2Ra$, a — отношение объемов жидкой и твердой фаз в диафрагме. Для стеклянной диафрагмы $\alpha = 2{,}1 - 2{,}5$, для целлюлозной 1,86—2,83, для фильтровальной бумаги 2,52—3,36. Если диафрагма образована частицами сферич. формы с радиусом R и средняя длина пор, деленная на число образующих их частиц, равна l, то $\alpha = 4\pi R^2/2\pi rl$, т. е. отношению поверхностей частиц и пор. См. также РЖХим, 1955, 23433, 25932. И. С.

6560. Эффекты заряда в рассеянии света коллоидными растворами. Принс, Германс (Charge effects in light-scattering by colloid solutions. Prins W., Hermans J. J.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 6, 576 (англ.)

Критикуются некоторые соображения Майзелса по указанному в заголовке вопросу (РЖХим, 1955, 20912). Развивая ранее высказанные соображения (Brinkman H. C., Hermans J. J., J. Chem. Phys., 1949, 17, 574), авторы приходят к заключению, что одно из трех выражений, полученных Мейзелсом для функции Дебая (а именно: $Hc/\tau = M^{-1}[1 + p^2(c/M)\ (2x + pc/M)^{-1}]$, где c и p соответственно конц-ия и заряд колл. катионов мол. веса M, x — конц-ия одновалентных катионов, H и τ имеют обычный смысл), которое Майзелс считает лишь наиболее вероятным, на самом деле является единственным решением задачи. Ошибкой Майзелса авторы считают введение в рассмотрение времени релаксации t_c флюктуаций конц-ии c, в то время как исходное уравнение для интенсивности рассеяния может быть выведено из распределения Гиббса каких-либо спец. допущений о t_c. С. Ф.

6561. Светорассеяние в растворах некоторых катионных мыл. Трап, Германс (Light-scattering by solutions of some kationic soaps. Trap H. J. L., Hermans J. J.), Proc. Koninkl. nederl. acad. wetensch., 1955, 58, № 2, 97—108 (англ.)

Приведены результаты измерений рассеяния света р-рами 6 различных алкилтриметиламмоний бромидов в чистой воде или с добавкой KBr. Изложению эксперим. результатов предшествует подробное обсуждение литературных данных по светорассеянию р-рами детергентов, в результате которого авторы приходят к выводу о полной применимости метода Дебая (с экстраполяцией к крит. конц-ии мицеллообразования $c_{кр}$) для определения мол. веса мицелл (M). Функция Дебая линейно зависит от конц-ии, причем наклон прямых $[K(c - c_{кр})/R_{90}, c]$ и $c_{кр}$ возрастает, а M убывает с уменьшением конц-ии KBr; определенные отсюда $c_{кр}$ согласуются с данными других методов. При прочих равных условиях $c_{кр}$ закономерно убывает с увеличением числа t углеродных атомов в алкильном радикале; в частности, в чистой воде $\lg c_{кр} = 1{,}86 - 0{,}31\ t$. Рядом авторов для зависимости $c_{кр}$ от конц-ии добавленного электролита были предложены полуэмпирич. ур-ния вида $\lg c_{кр} = -\beta - \alpha \lg(c_{кр} + N)$; эксперим. результаты настоящей работы хорошо укладываются в подобные ф-лы. Значения M также закономерно зависят от t, не превышая $5{,}8 \cdot 10^3$ при $t = 8$ и достигая $183 \cdot 10^3$ при $t = 18$. Из измерений асимметрии рассеяния авторы заключают, что M имеют форму жестких вытянутых цилиндров длиной порядка 1000 А при $t = 18$; предлагается простая схема упаковки молекул в таких M. И. Г.

6562. Теория гетерокоагуляции, взаимодействия и слипания разнородных частиц в растворах электролитов. Дерягин Б. В. (A theory of the heterocoagulation, interaction and adhesion of dissimilar particles in solutions of electrolytes. Derjaguin B. V.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 85—98 (англ.) См. РЖХим, 1955, 42730.

6563. Флоккуляция каолинита, вызванная притяжением противоположно заряженных граней кристаллов. Скофилд, Самсон (Flocculation of kaolinite due to the attraction of oppositely charged crystal faces. Schofield K. K., Samson H. R.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 135—145 (англ.)

Измерены вязкость, скорость седиментации, седиментационный объем, двулучепреломление в потоке и адсорбция ионов Cl^- на частицах 9%-ных суспензий (С) ряда образцов каолинита (I) различного происхождения. Показано, что существуют два типа флоккуляции (Ф) I. При Ф 1-го типа края пластинок I, несущие положительный заряд, притягиваются к плоским сторонам соседних пластинок, заряженных отрицательно. 1-й тип Ф наблюдается в С, содержащих малые конц-ии солей, и в присутствии одновалентных противоионов. Чистый I, промытый 1 н. NaCl + 0,001 н. HCl и дистилл. водой, флоккулирует по 1-му типу. Это свойство может служить критерием минералогич. чистоты I, так как даже небольшое кол-во частиц монтмориллонита, адсорбируясь на краях частиц I, вызывает дефлоккуляцию. Ф 1-го типа идет быстро, с большим седиментационным объемом; С обладает большой вязкостью и не дает двулучепреломления в потоке. С I, флоккулированные по 1-му типу, дефлоккулируются прибавлением NaOH, удаляющим положительные заряды граней, или поливалентных ионов, нейтрализующих эти заряды. В присутствии больших конц-ий электролитов, экранирующих заряды частиц, I флоккулирует по 2-му типу — плоскими сторонами кристалликов друг к другу. Ф 2-го типа характерна также для I с 2- и 3-валентными противоионами. Ф 2-го типа идет медленнее, седиментационный объем и вязкость суспензии меньше, чем по 1-му типу. Флоккулированные С обладают двулучепреломлением в потоке. Ранее описанным (Schofield, Nature, 1947, 160, 408) методом по отрицательной адсорбции Cl^- определена поверхность частиц I. Полученные результаты — от 8 до 25 $м^2/г$ для разных образцов I — удовлетворительно совпадают со значениями, полученными по методу БЭТ. И. С.

6564. Коагуляция как контролирующий процесс при превращении гомогенных электролитических систем в гетерогенные. Тежак (Coagulation as a controlling process of the transition from homogeneous to heterogeneous electrolytic systems. Težak Božo), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 63—73 (англ.)

Чтобы подчеркнуть сложный характер коагуляционных процессов, отдельно рассмотрены конститутивные, полуконститутивные и коллигативные факторы коагуляции. К первым относится взаимодействие между компонентами дисперсной фазы и дисперсионной среды, приводящее к образованию потенциал-определяющих комплексов (ионогенных групп) на поверхности раздела. Для изучения характера этого взаимодействия использованы различные кривые агрегации и диспергирования в дающих осадки системах (кривые осаждения по Веймарну и по Тежаку (Z. phys. Chem., 1935, A 175, 219) и общая диаграмма осаждения). К полуконститутивным факторам относится контролирующее ход процесса взаимодействие между потенциал-определяющими ионами и противоионами, полионами и т. д. (т. е. явления, находящие свое выражение в правилах Шульце — Гарди и Бартона — Бишопа, далее эффект антагонизма между электролитами, эффект диэлектрич. проницаемости дисперсионной среды, за-

щитное действие лиофильных коллоидов и т. д.). Из коллигативных факторов приняты во внимание: 1) число мицелл и размер ядер в них, 2) поверхностная плотность потенциал-определяющих комплексов, от которой зависит распределение микрокомпонентов (т. е. молекулярно-растворенных в-в) в адсорбционном слое, и 3) распределение микрокомпонентов в межмицеллярной жидкости. Изменения в величине свободной энергии, обусловленные различием в распределении носителей коллигативных свойств в адсорбционном слое и в интермицеллярной жидкости, являются, по мнению авторов, одним из основных факторов в процессах коагуляции и пептизации. Н. Ф.

6565. **Устойчивость водных золей нерастворимых солей металлов. Пактер, Маталон** (The stability of insoluble metal salt sols in aqueous media. Packter A., Matalon R.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 161—169 (англ.)

Измерено время коагуляции t (по нарастанию мутности) гидрозолей нерастворимых солей Ag и Cu, стабилизированных органич. к-тами (моно- и дикарбоновыми, окси- и аминокислотами), желатиной и агар-агаром. При конц-ии пептизатора c_p^* золь не коагулирует в течение суток и более. При конц-ии $c_p < c_p^*$ t меняется от 1 до 100 000 сек. по ур-нию $\lg t = F(c_p - \bar{c}_p)/c_s$, где c_s — конц-ия золя, F и $\bar{c}_p$ — постоянные для данной соли и пептизатора. С ростом c_s устойчивость золя уменьшается, F уменьшается, а $\bar{c}_p/c_s$ растет так, что $c_p/c_s = \alpha c_s^n$, $F = \beta c_s^{-m}$, где α, β, m, n — постоянные. Для золей Ag_2CrO_4 при $c_s = 5 \cdot 10^{-4}$ M $\bar{c}_p/c_s \approx 0{,}1$ и $F = 10 - 20$, а m и n зависят от строения органич. к-ты. pH золя и природа аниона соли влияют на защитное действие: F уменьшается и $\bar{c}_p/c_s$ растет в ряду арсенат < хромат < оксалат < хлорид. Избыток катиона соли уменьшает устойчивость золя: $\lg t_c = \lg t_0 - (bc_c/c_a)$, где t_c и t_0 — времена коагуляции при избытке катиона c_c и при эквивалентном соотношении, c_a — конц-ия аниона, b — постоянная. Отношение пептизации c_p^*/c_s растет с c_s по ур-нию $c_p^*/c_s = \gamma c_s^{\varkappa}$, где γ и $\varkappa$ — постоянные для каждой системы. Найденные закономерности подтверждают теорию (Dhar, Chatterjee, Kolloid-Z., 1922, 31, 15), по которой нерастворимые соли образуют метастабильную колл. дисперсию. Органич. к-ты пептизируют золь, адсорбируясь на частицах через недиссоциированные карбоксильные группы. Защитное действие желатины связано с ее адсорбцией на частицах по месту свободных карбоксильных групп. И. С.

6566. **Флоккуляция и рекристаллизация свежеприготовленных золей бромистого серебра. Йонкер, Крейт** (Flocculation and recrystallization in freshly prepared silver bromide sols. Jonker G. H., Kruyt H. R.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 170—180 (англ.)

Золи AgBr, получаемые при сливании эквивалентных кол-в р-ров $AgNO_3$ и KBr, а также при большом избытке одного из компонентов, неустойчивы. При избыточной конц-ии KBr или AgBr 10^{-3} — 10^{-5} M образуются устойчивые золи. Авторы изучили с помощью измерения коэфф. экстинкции изменение размеров частиц при старении свежеприготовленных золей. Обнаружено, что в отрицательно заряженных золях, полученных из весьма разб. р-ров, при конц-ии AgBr < 60 μ *моль/л* происходит процесс укрупнения частиц. Добавка защитного коллоида — гуммиарабика — не замедляет укрупнения. Процесс укрупнения подавляется малыми конц-иями электролитов и тем сильнее, чем выше валентность катиона. Укрупнение частиц AgBr связано с рекристаллизацией и ориентированной флоккуляцией. Приблизительные расчеты по теории Фервея — Овербека показывают, что из-за малости сил отталкивания первоначально образующиеся малые частицы должны при столкновении коагулировать с образованием агрегатов порядка 700 А. И. С.

6567. **Теория моющего действия. Клинг** (Theorie des Waschens. Kling W.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 4, 260—272 (нем.)

Обзор. Библ. 41 назв. М. Л.

6568. **Поверхностноактивные вещества в растворе. Штауфф** (Grenzflächenaktive Substanzen in Lösung. Stauff J.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 4, 245—255 (нем.)

Все водорастворимые органич. в-ва, которые содержат, кроме атомов С и Н, другие атомы или радикалы, являются, по мнению автора, поверхностноактивными в-вами (ПАВ). Оба характерных свойства типичных ПАВ — понижение поверхностного натяжения σ и мицеллообразование — объясняются межмолекулярным взаимодействием в системе. При этом следует учитывать 5 видов взаимодействия: w_{11}, w_{h22}, w_{l22}, w_{h12} и w_{l12}, где индексы 1 и 2 относятся соответственно к молекулам воды и ПАВ, а h и l обозначают гидрофильную и липофильную части молекул ПАВ. Если образование мицелл из ПАВ электролитов идет по ур-нию: $jA^- + kB^+ \rightleftarrows (A_jB_k)^{(j-k)-}$, то изменение энтальпии в процессе ΔG_a может быть рассчитано по ур-нию: $\Delta G_a = [1 + (k/j)]\, 2{,}3\, RT \lg (c_{кр}/55{,}5) + A_e$ (1), где $c_{кр}$ — крит. конц-ия мицеллообразования; A_e — член, объединяющий коэфф. активности (в первом приближении им можно пренебречь). Изменение энтальпии при переходе ПАВ из объема р-ра в поверхностный слой ΔG_g определяется ур-ниями: $\Delta G_g = (1 + \alpha)\, 2{,}3\, RT \lg (\beta/55{,}5)$ (2), $\beta \equiv -[(2RTc_0)/(d\sigma/dc)] - c$ (3), где α — доля противоионов, связанных в мицелле; c_0 — избыточная поверхностная конц-ия при максимально плотной упаковке в монослое. Для ряда алкилсульфатов Na с числом углеродных атомов в цепи $n = 12$, 14, 16, 18 по изменению $c_{кр}$ с n по (1) рассчитано, что $\Delta G_a = -0{,}77n - 1{,}37$. Для этого же ряда по изменению σ с c из ур-ний (2) и (3) найдено, что при $\alpha = 0{,}82$ $\Delta G_g = -0{,}77\ n - 1{,}23$. Близость значений ΔG_a и ΔG_g указывает, по мнению автора, на то, что решающую роль в процессах, происходящих в р-рах ПАВ, играет взаимодействие между молекулами воды (с энергией w_{11}), а ван-дер-ваальсовыми силами между углеводородными цепями можно пренебречь. И. С.

6569. **Образование мицелл сульфонатов в неполярном растворителе. Кауфман, Сингглетерри** (Micelle formation by sulfonates in a nonpolar solvent. Kaufman Samuel, Singleterry Curtis R.), J. Colloid Sci., 1955, 10, № 2, 139—150 (англ.)

Синтезированы динонилнафталинсульфонаты Ba (I) и Na (II) и бариевая соль нефтяных сульфокислот со средним мол. весом 1040,6 (III). Описанным авторами ранее (J. Colloid Sci., 1952, 7, 453) методом, по деполяризации флуоресценции родамина Б, изучено мицеллообразование в бензольных р-рах I, II и III — безводных и содержащих влагу. I образует мицеллы с числом агрегации $n = 7 = 8$, граммицеллярный объем $V = 6600$ *мл*, радиус мицеллы $r = 13{,}8$ А. Для мицелл II $n = 12 - 13$, $V = 5500$ *мл*, $r = 13{,}0$ А. Измерения вязкости р-ров показывают, что мицеллы I и II шарообразны. Содержание воды в р-ре не влияет на мицеллообразование I и II. III образует значительно большие мицеллы, возможно

имеющие эллипсоидную форму, с $n=34-35$, $V=30000$ *мл*, $r=22{,}4$ А, что объясняется более выгодной для мицеллообразования геометрией молекул III. Крит. конц-ия мицеллообразования I и II-порядка $1\cdot10^{-7}$ — $1\cdot10^{-6}$ *молей/л* (по формульному мол. весу). В разбавленных растворах I и II образуют с родамином Б комплексы 1 : 1. И. С.

6570. Упруго-вязкие системы из бромида цетилтриметиламмония и салицилата натрия. I. II. Бюнгенберг-де-Йонг, Берг, Вейзен (Viscous-elastic systems of cetyltrimethylammonium bromide and sodium-salicylate. I.II. Bungenberg de Jong H. G., Berg H. J. van den, Weijzen W. W. H.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1955, B58, №2, 135—146; № 3, 147—159 (англ.)

Сообщение I. Исследованы свойства системы бромид технич. цетилтриметиламмония (I) — салицилат Na (II), приобретающей по мере увеличения конц-ии II (c_{II}) типичные упруго-вязкие свойства; с дальнейшим увеличением c_{II} эти свойства утрачиваются, что, однако, не сопровождается коацервацией, как в других, ранее изученных (РЖХим, 1955, 20925) системах. Результаты опытов совпадают с полученными ранее для упруго-вязких систем, содержащих олеат + KCl (Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1951, B54, 1, 240, 291, 303, 317, 399, 407). В частности, системы I—II также содержат пластинчатые слоистые мицеллы (M), образующие, за счет локальных контактов, сплошную пространственную сетку с ограниченным временем жизни связей. Значения c_{II}, при которых последовательно упругость системы едва заметна (*а*), достигает максимума, (*б*) и почти исчезает (*в*), возрастает с c_I. Из зависимости упругости от c_{II}, найдено, что процент занятых ионами II положительных групп на поверхности M на стадиях *а*, *б* и *в* составляет соответственно 48,61 и 90. Аналогично происходит связывание ионов CNS^- мицеллами I, однако в этом случае при 70—80% занятых групп начинается коацервация, отсутствующая в системе I—II.

Сообщение II. Авторы полагают, что при умеренных конц-иях II (стадии *а* и *б*) адсорбированные ионы II укладываются на поверхность мицелл I плоскостью бензольного кольца. По чисто геометрич. причинам подобный характер присоединения возможен лишь, пока процент занятых групп <60. При указанном взаимном расположении компонентов системы возможно образование межмицеллярных контактов за счет кулоновских взаимодействий между находящимися на периферии «недиссоциированными точками», или солевыми связями, что в итоге приводит к возникновению сплошной сетки и появлению упругости. При дальнейшем добавлении ионов II ранее адсорбированные ионы должны изменить свою ориентацию, чтобы сделать возможным дальнейшее связывание. Теперь плоскость бензольных колец поворачивается перпендикулярно плоскости слоистых M, а солевые связи переходят с периферии на поверхность M. Благодаря этому исчезают межмицеллярные контакты, и система утрачивает упругость. В равной мере предотвращается и коацервация, которая имела бы место при дальнейшем увеличении числа контактов. По тем же геометрич. соображениям в системе I — KCNS возможности «плоской» взаимной конфигурации не исчерпываются и при степенях занятости положительных групп до 100%; поэтому коацервация в этой системе возможна, и она-то и определяет верхний предел конц-ии соли, за которым исчезают упруго-вязкие свойства. С. Ф.

6571. Образование мицелл неионогенных поверхностноактивных веществ. I. Свойства водных растворов алкилового эфира полиоксиэтиленгликоля. Гото, Сугано, Кондзуми (非イオン性界面活性剤のミセル生成に關する研究. 第1報. ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテルの水溶液について. 後藤廉平, 菅野竹雄, 小泉直一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 1, 73—76 (япон.)

Определены парц. уд. объем, вязкость и солюбилизирующая способность по отношению к красителям додецил-, гексадецил- и 9-октадецениловых эфиров полиоксиэтиленгликоля. Найденные значения резко изменяются при конц-ии 10^{-4} *моль/л*, что указывает на образование мицелл.

Chem. Abst., 1954, 48, 12429. T. Katsurai

6572. Ассоциация ионов красителей в водных растворах. Уэдайра (水溶液中の染料イオンの會合について. 上平恒), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 65, 58—64 (япон.; резюме англ.)

Свободная энергия водн р-ра красителя (К) — колл. электролита рассчитана с помощью грубой модели кристаллич. решетки. Предполагая наличие ассоциативного равновесия между мицеллами анионов К и свободными анионами, автор показал, что величина мицелл возрастает с увеличением конц-ии К и нейтр. солей и зависит от числа сопряженных двойных связей, а также ионизированных и лиофильных радикалов в анионах К. Н. Ф.

6573. Ионотропные гели полиуроновых кислот. I. Образование и свойства. Тиле, Андерсен (Ionotrope Gele von Polyuronsäuren. I. Bildung und Verhalten. Thiele Heinrich, Andersen Geert), Kolloid-Z., 1955, 140, № 2/3, 76—102 (нем.)

Описаны способы получения и свойства ионотропных гелей (ИГ) солей альгиновой и пектиновой к-т. ИГ гидрофильных полиэлектролитов обладают двулучепреломлением, анизотропией набухания и способностью к ионообменным р-циям, т. е. свойствами, характерными для биологич. структур. ИГ образуются при направленной упорядоченной коагуляции. Направляющим действием при коагуляции анизотропных коллоидов обладают ионы. ИГ являются гетерополярными гелями, связанными силами главных валентностей. ИГ получаются из ряда мембран, образующихся в золе при диффузии в него ионов; оптич. свойства ИГ зависят от оптич. анизотропии мембран. При подходящем направлении потока диффундирующих ионов можно получить ИГ, структура которых напоминает строение биологич. объектов; возможно, что процессы образования последних имеют общие черты с образованием ИГ. Направляющее действие отдельных противоионов на поликислоты специфично. Двулучепреломление ИГ уменьшается в ряду Pb, Cu, Cd, Ba, Ca. Важным условием ориентации является дегидратация колл. частиц. Двулучепреломление ИГ увеличивается с ростом сродства противоионов, с уменьшением произведения растворимости продуктов р-ции, с насыщением карбоксильной группы, с усилением дегидратации частиц, с уменьшением набухания гелей и с увеличением прочности гелей. Если золь остается после р-ции в избытке, степень насыщения реакционноспособных групп и степень упорядоченности образующегося ИГ зависит от природы иона. Избыток ионов не увеличивает двулучепреломления, но уменьшает набухаемость ИГ. Антагонистич. действие одноименных ионов при упорядоченной коагуляции тем сильнее, чем больше радиус и валентность ионов. При ионообменных р-циях в ИГ их двулучепреломление изменяется. Помимо возникновения новых структур при диффузии ионов фиксируются также структуры, образовавшиеся ранее под действием механических сил. И. С.

6574. Упорядоченная кристаллизация в ионотропных гелях. Тиле, Крёнке (Geordnete Kristal-

lisation in ionotropen Gelen. Thiele Heinrich, Krönke Heinz), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 13, 389 (нем.)

При р-циях в ионотропных гелях с правильным расположением частиц — нитей или пластинок — может наблюдаться упорядоченная анизотропная интермицеллярная кристаллизация. Так, при диффузии 0,1 н. $Pb(NO_3)_2$ в 0,8%-ный золь гликолята целлюлозы получается ионотропный гель целлюлозогликолята Pb. Если в этот гель диффундирует 0,02 н. CaJ_2, то идет обменная р-ция, и образуются кристаллы PbJ_2, расположенные параллельно нитям геля. Р-ция обратима: при промывании геля удаляется CaJ_2 и кристаллы PbJ_2 растворяются. В некоторых случаях кристаллизация идет перпендикулярно нитям геля или же сразу в двух направлениях. При подобных р-циях, идущих по ионообменному механизму по месту связанных гелем противоионов, можно получить структуры, встречающиеся в минералах и в биологических объектах. И. С.

6575. Определение прочности гелей на разрыв. Бен-Ари (Determination of the tensile strenght of gels. Ben-Arie Michael M.), J. Polymer. Sci., 1955, **17**, № 84, 179—190 (англ.; резюме франц., нем.)

Разработан метод определения прочности на разрыв (ПР) вязкоупругих гелей. Гель выпрессовывают из вертикальной насадки диам. 2—14 *мм*, соединенной с цилиндром диам. 60 *мм*; цилиндр снабжен поршнем, опускающимся с регулируемой скоростью. При выдавливании геля образуется большая цилиндрич. «капля». Когда ее вес, деленный на площадь поперечного сечения насадки, достигает ПР, капля обрывается. Взвешивание 10 капель позволяет определить ПР с точностью $\pm 2{,}5\%$. Показано, что получаемое значение ПР не зависит ни от размеров и формы насадки, ни от величины давления, под которым подается гель. ПР линейно растет со скоростью выдавливания, и для получения стандартного значения необходима экстраполяция к нулевой скорости. Для 2—6% гелей напалма в бензине найдена ПР 1,5—8 *г/см²*. Теоретич. рассмотрение процесса также приводит к линейной зависимости между ПР и скоростью выдавливания геля и показывает, что ПР вязкоупругой жидкости зависит от ее вязкости и модуля упругости. Автор указывает на аналогию между тиксотропным упрочнением геля после продавливания через узкое сопло и упрочнением металлов при деформации. И. С.

6576. Движение водяных капель в эмульсии под действием неоднородного поля. Беземер, Круе; ответ Пирса. (Motion of water droplets of an emulsion in a non-uniform field. Bezemer C., Croes G. A., with the reply by Pearce C. A. R.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, 6, № 6, 224—225 (англ.)

Замечания к статье Пирса (РЖХим, 1955, 11421), основанные на опытах автора с толстыми слоями (3 *мм*) 0,1%-ной эмульсии воды в масле, помещенными в неоднородное электрич. поле. В согласии с теорией, капли перемещаются в направлении максим. напряженности поля; скорость движения возрастает с увеличением размеров капель и разности потенциалов на электродах, а также с уменьшением расстояния до центрального электрода. В данных условиях теоретич. и эксперим. значения скорости имеют один порядок. Несоответствие теории с опытом в работе Пирса объясняется применением конц. эмульсии (10%) и малой толщиной ее слоя (0,1 *мм*), что приводило к образованию цепочек и коалесценции. Пирс отмечает, что эти результаты являются весьма ценным дополнением к его работе и могут быть использованы в практике обезвоживания горючих масел. А. Л.

6577. Влияние свойств стабилизаторов на устойчивость положительно заряженных латексов полистирола. Александрова Е. М., Кертес-Мурешан Ю., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 2, 269—271

В развитие ранее опубликованных работ (РЖХим, 1955, 23427, 23445) синтезирован с применением различных катионных эмульгаторов (Э) ряд агрегативноустойчивых латексов (Л) с положительно заряженными частицами. Определены значения величины частиц и ζ-потенциала. Л коагулируют в контакте с отрицательно заряженными поверхностями и дисперсиями. Электролиты вызывают коагуляцию Л лишь вследствие высаливания Э. Правило Шульце — Гарди не выполняется. По дисперсности и устойчивости к старению Л располагаются в том же порядке, как Э по способности к структурообразованию в р-ре; по устойчивости к электролитам и те и другие располагаются в обратном порядке. Сделано заключение, что стабилизующая способность колл. электролитов определяется в первую очередь структурно-механич. свойствами их р-ров. А. Л.

6578. Столкновения капель воды с твердыми поверхностями. Энгел (Waterdrop collisions with solid surfaces. Engel Olive G.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **54**, № 5, 281—298 (англ.)

Изучены явления, происходящие при ударе водяных капель о твердую поверхность. Для измерения скорости растекания капли по поверхности в нижней части висящей капли растворяли маленький кристаллик бихромата и давали капле падать на стеклянную пластинку, покрытую подкрахмальной бумагой. Процесс столкновения изучался также с помощью ускоренной киносъемки и фотографированием по методу шлир. При ударе капли, падающей с высоты нескольких *м*, вследствие быстрого радиального движения в месте падения образуются кавитации, что увеличивает эрозию твердого тела. Как показывают опыты с падением капель на поверхность натурального и синтетич. каучука, стекла, полированной и необработанной стали, влажного песка, характер столкновений сильно зависит от упругости и шероховатости поверхности. При ударе капли о шероховатую поверхность образуется много брызг. Автор рассматривает распространение упругих волн в капле, ударяющейся о твердую гладкую поверхность и выводит ур-ние для максим. давления P, развивающегося при ударе $P = (\alpha/2)\,c\rho V$ (1), где V — скорость капли перед столкновением, ρ — плотность жидкости, c — скорость распространения волны сжатия в жидкости. Ур-ние (1) отличается от ур-ния для давления гидравлич. удара коэфф. $\alpha/2$, что связано со сферич. формой капли. α зависит от V, и при больших V $\alpha \approx 1$. Скорость радиального движения жидкости v_0 в момент достижения максим. давления удара определяется ур-нием $v_0 = (\alpha c V)^{1/2}$ (2). Время от момента соприкосновения капли с поверхностью до достижения максим. давления $\Delta t = 4r\,(1-\alpha)\,V/c^2$ (3), где r — радиус капли. Для капель, падающих с большой высоты, $\Delta t \approx$ $\approx 0{,}04$ *мксек*. Давление спадает в течение ~ 1 *мсек*. Выведено ур-ние для процесса растекания падающей капли $r_0^2 = \{t^2 r_{\text{макс}}^2 \left[(M/2) - kr_{\text{макс}}^2\right]\left[(M/2) + 2\pi(\gamma_a + \gamma_g) t_{\text{макс}}^2\right]\} \times$ $\times \{t_{\text{макс}}^2 \left[(M/2) - kr_{\text{макс}}^2\right]\left[(M/2) + 2\pi(\gamma_a + \gamma_g) t^2\right]\}^{-1}$, (4), где r_0 — радиус растекшейся капли в момент t, $r_{\text{макс}}$ — максим. радиус капли (по окончании растекания), $t_{\text{макс}}$ — соответствующее время, M — масса капли, k — постоянная, равная 0,00767 ед. CGS, γ_a и γ_b — поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом и твердым телом. Ур-ния (1) — (4) удовлетворительно описывают результаты опытов. И. С.

6579. К флюктуационной теории электризации капель при распылении плохо проводящих жидкостей.

Натансон Г. Л., Ж. физ. химии, 1953, 27, № 7, 1106—1108

Обсуждены замечания И. З. Фишера (Ж. физ. химии, 1952, 26, 1212) о границах применимости выведенной ранее автором (Докл. АН СССР, 1946, 53, 119) ф-лы для вычисления тепловых флюктуаций плотности заряда в р-рах электролитов. Автор приходит к выводу, что вопрос о границах применимости ф-лы остается пока открытым. Показана законность сопоставления выводов из этой ф-лы с эксперим. результатами изучения электрич. зарядов капель при распылении жидкостей (Ж. физ. химии, 1951, 25, 779). Найденное в последней работе согласие величин зарядов с теорией флюктуации в отсутствие взаимодействия между ионами, тогда как в условиях опытов это взаимодействие должно было заметно влиять на величину тепловых флюктуаций, автор объясняет влиянием энергии турбулентного движения распыляемой жидкости. Выражая бинарные функции распределения частиц через коэфф. диффузии последних и используя метод Фишера, автор показывает, что с увеличением степени турбулентности жидкости величина флюктуаций заряда увеличивается, стремясь к значению, соответствующему отсутствию взаимодействия между ионами. Г. Н.

См. также: Структурно-механич. св-ва 8836. Аэрозоли 8795, 8796, 8798, 8799. Поверхностно-активн. в-ва 6491, 7193, 7633, 7936, 8082; 2116Бх

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

6580. Получение некоторых элементов высокой степени чистоты. Схолтен (Bereiding van enige Elementen in extreme Zuiverheidsgraad. Scholten J. J. F.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 33, 583—586 (голл.; резюме англ.)

Описание опубликованных после 1950 г. методов получения Cd, Se, Ga, Pb, In и As высокой степени чистоты. В. Ш.

6581. О получении бора электролизом расплавов. Андриё, Дейсс (Sur l'obtention du bore par électrolyse ignée. Andrieux J.-L., Deiss W.-J.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 838—841 (франц.)

В дополнение к прежним исследованиям (Andrieux J.-L., Thèse, Masson, Paris, 1929; Франц. пат. 638345), показавшим, что В является продуктом восстановления B_2O_3 образующимся на катоде металлом, исследован состав продуктов 29 опытов электролиза с электролитами ряда составов, в том числе и рекомендованных ранее (Пат. США 2572248, 2572249; Англ. пат. 684572). Электролиз расплавов боратов Na дает менее чистый продукт, чем при применении боратов Mg; введение MgF_2 в сплав не улучшает результата. В галогенидных электролитах лучшие результаты получены при применении солей K; введение соединений Mg способствует образованию борида Mg, уменьшающего выход В. Наиболее чистый продукт (93% В) получен при применении электролита состава: 5 вес. ч. KCl+1 вес. ч. KBF_4, рекомендованного ранее (см. выше, пат. США). Постоянными примесями электролитич. В являются металл-восстановитель и О (в виде недокиси бора). И. Р.

6582. О разделении редкоземельных элементов при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты. II. Некоторые свойства комплексных солей Na[RY]. Брунисхольц, Вескови, Лоретан (Sur la séparation les terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique. II. Quelques propriétés des sels complexes Na[RY]. Brunisholz G., Vescovi E., Lorétan M.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 5, 1186—1190 (франц.; резюме англ.)

Взаимодействием р-ра $LaCl_3$ с Na-солью этилендиаминтетрауксусной к-ты (H_4Y) получены комплексные соединения: $Na[LaY]\cdot 3H_2O$ (I), $Na[LaY]\cdot 8H_2O$ (II), $Na[LaY]\cdot 9H_2O$ (III) и $Na[LaY]\cdot 6H_2O$ (IV). I кристаллизуется в виде призм при 50°, II—в виде пирамид при 35°, III—в виде пластинок при 25°. IV кристаллизуется в виде игл, но условия его образования еще не установлены. Комплексные соединения Ce, Pr, Nd и Sm кристаллизуются только в виде октагидратов. Кристаллы имеют форму ромбич. пирамид и обладают пьезоэлектрич. свойствами. При нагревании гидраты легко теряют воду. Безводн. соединения устойчивы до 350°. Определена растворимость полученных соединений в воде. Часть I см. РЖХим, 1956, 3617. Е. Т.

6583. Новейшие проблемы германия. Уэмура, Ямасита (Ge に關する最近の問題. 植村泰忠, 山下次郎), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, № 5, 168—169 (япон.)

Обзор. Библ. 10 назв. В. Ш.

6584. Гафний. Николаус (Hafnium. Nicolaus H. O.), Techn. Rundschau, 1955, 47, № 32, 1—2 (нем.)

Обзорная статья. Библ. 11 назв. В. Ш.

6585. Еще раз к работе о чистом железе. Шпачек (Ještě k práci o čistém železe. Špaček Ladislav), Českosl. časop. fys., 1955, 5, № 4, 479—480 (чеш.)

Автор считает необоснованной интерпретацию результатов измерений физ. свойств чистого железа (РЖХим, 1955, 3588), особенно сравнение магнитных характеристик на основании литературных данных. Указывается, что железо может содержать Al, который в него перешел при плавлении в тигле из Al_2O_3. Возможно также, что сжигание железа на воздухе сказывается на кол-ве загрязнений. Neprasová

6586. Ответ на заметку Л. Шпачека. Беднарж, Брож, Шмироус, Троусил (Odpověď na příspěvek L. Špaček. Bednář Jan, Brož Jaromír, Šmirous Karel, Trousil Zdeněk), Českosl. časop. fys., 1955, 5, № 4, 481—482 (чеш.)

Ответ на возражения (реф. 6585) против избранного авторами способа оценки чистоты железа по его физ. свойствам. Neprasová

6587. К вопросу о чистом железе. Гавел (Poznámka k otázce čistého železa. Havel Vladimír), Českosl. časop. fys., 1955, 5, № 4, 482 (чеш.)

Автор считает, что присутствие C и N в железе, полученном по описанному ранее методу (РЖХим, 1955, 3588), оказывает сильное влияние на его физ. свойства в том случае, если железо быстро охлаждается или подвергается деформации. Neprasová

6588. Соединение Na_9Pb_4. Крон, Уэрнер, Шапиро (The compound Na_9Pb_4. Krohn Ivar T., Werner R. C., Shapiro Hymin), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2110—2113 (англ.)

Сплавы для изучения диаграммы плавкости в области образования Na_9Pb_4 готовились из Pb и Na или из Pb и Na_4Pb. В соответствии с ранее опубликованными данными (Курнаков Н. С., Кузнецов А. Н., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1900, 23, 455), на диаграмме обнаружено соединение Na_2Pb_5, содержащее ~70 ат.% Na. Однако, в противоположность ранее опублико-

ванным данным, авторы идентифицировали Na_2Pb_5 как соединение перитектич. типа, а не как соединение с явным максимумом. Кроме того, обнаружено соединение с явным максимумом состава Na_9Pb_4, содержащее ~69 ат.% Na и плавящееся при 403°. Образование нового соединения обнаружено также микрокристаллоскопич. путем: сплав, содержащий 69 ат.% Na, представляет собой одну фазу. В системах с содержанием Na 69—75 ат.% при 391° Na_9Pb_4 переходит в Na_5Pb_2. Выше 391° Na_5Pb_2 неустойчив. Оба соединения растворяют небольшие кол-ва Na и Pb. Обнаруженную в интервале от NaPb до Na_9Pb_4 изотермич. остановку при 190° авторы связывают с фазовым превращением Na_9Pb_4. В интервале от Na_9Pb_4 до Na_5Pb_2 соответствующая остановка не обнаруживается ни при охлаждении, ни при нагревании. Н. П.

6589. **Гексаборат калия и магния. Кешан А. Д., Шварц Е. М.,** Изв. АН ЛатвССР, 1953, № 8, 107—114

Для получения $K_2O \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$(I) 2,5 *г* $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ в 15 *мл* воды сливали при перемешивании с 15 *мл* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в 100 *мл* воды. На четвертые сутки при непрерывном перемешивании выпадал кристаллич. осадок. Время синтеза сокращалось до одних суток при использовании ранее полученного I в качестве затравки. Т-ра при синтезе 5—10°, молярное отношение $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O : MgSO_4 \cdot 7H_2O = 5$, оптимальное значение pH 8—9. Уд. вес I, определенный пикнометрически, составляет 1,91; уд. вес. препарата I, обезвоженного при 350°, равен 2,02, а уд. вес препарата, спекшегося при прокаливании при т-рах >700°, составляет 2,58. Такое увеличение уд. веса при прокаливании, по мнению авторов, объясняется боратовой перегруппировкой. I устойчив до 30°, в интервале 30—60° теряет 10 молекул воды, в интервале 60—100° еще 2 молекулы. Остальные 3 молекулы H_2O выделяются в интервале от 100 до 350°. Это, очевидно, конституционная вода аниона. Растворимость I в воде при 5—6° равна 10 *г/л*, в 3%-ной H_3BO_3 при 10° 40 *г/л*. Под действием воды I медленно гидролизуется. Процесс гидролиза сводится к вымыванию из I бората калия. Мол. электропроводность I, определенная при 25° в 3%-ной H_3BO_3, указывает на диссоциацию I на 3 иона: 2 иона K^+ и 1 комплексный ион $[Mg(B_8O_{11})]^{2-}$. В. Ш.

6590. **Термическое разложение манганата калия. Шольдер, Ватерштрадт**[Über die thermische Zersetzung von Kaliummanganat (VI). Scholder R., Waterstradt H.], Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, 277, № 3—4, 172—180 (нем.)

Для получения весьма чистого (99,8%-ного) K_2MnO_4 к теплому р-ру 250 *г* KOH в 250 *мл* воды небольшими порциями прибавляли 20 *г* тонкого порошка $KMnO_4$, кипятили 20 мин., охлаждали и фильтровали. Осадок промывали 40%-ным р-ром KOH, затем при −15°—р-рами KOH в CH_3OH с постепенно уменьшающейся конц-ией щелочи и, наконец, абс. эфиром; сушили в вакууме над P_2O_5. Чистый K_2MnO_4 в закрытом сосуде устойчив. Изучено разложение K_2MnO_4 при 475—960° в токе O_2 или N_2. Анализ продуктов р-ции показывает, что в основном разложение идет по ур-нию; $3K_2MnO_4 = 2K_3MnO_4 + MnO_2 + O_2$(1). 8—10% K_2MnO_4 разлагаются по ур-нию: $2K_2MnO_4 = 2K_2MnO_3 + O_2$. Получаемая при р-ции (1) MnO_2, теряя кислород, переходит в продукт состава $MnO_{1,80-1,75}$. Разложение K_2MnO_4 в токе O_2 или N_2 можно использовать для получения чистого безводн. K_2MnO_4. И. С.

6591. **Получение дигидрата двузамещенного фосфата кальция и пирофосфата кальция. Сен-Пьер** (The preparation of dicalcium phosphate dihydrate and calcium pyrophosphate. St. Pierre P. D. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2197—2198 (англ.)

Описан метод получения $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (I) путем нейтр-ции р-ра H_3PO_4 р-ром CaO в водн. р-ре сахара при охлаждении до 10° и интенсивном перемешивании. Р-ция протекает медленно в несколько стадий. Полнота протекания р-ции контролируется измерением pH р-ра. Излом на кривой зависимости pH от кол-ва прибавленного к H_3PO_4 р-ра CaO соответствует первой ступени нейтр-ции с образованием однозамещ. соли. Образование двузамещ. соли сопровождается повышением pH, значение которого в точке эквивалентности испытывает резкий скачок. Ниже 20° нейтр-ция останавливается на этой стадии, выше — на стадии образования $Ca_3(PO_4)_2$. Отфильтрованный I промывается холодной водой, высушивается при 50° в течение нескольких дней и прокаливанием при 900° переводится в $Ca_2P_2O_7$ (II), который дальнейшим нагреванием при 1600—1700° с рассчитанным кол-вом $CaCO_3$ может быть переведен в $Ca_3(PO_4)_2$. Т. пл. II 1356±2°. Т-ра перехода высокотемпературного $\alpha = Ca_2P_2O_7$ в низкотемпературный $\beta = Ca_2P_2O_7$ составляет ~1250°. Плотность $\alpha = Ca_2P_2O_7$ 2,88, $\beta = Ca_2P_2O_7$ 3,09. Н. К.

6592. **Некоторые физические свойства боразола. Эдди, Смит, Миллер** (Some physical properties of borazole. Eddy L. B., Smith S. H., Jr, Miller R. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2105—2106 (англ.)

Определены в интервале т-р 225—313° K плотность *d*, вязкость η, поверхностное натяжение γ, показатель преломления n_D^{20} и т-ра плавления $B_3N_3H_6$. Зависимость *d* от *T* выражается ур-нием $d = 1{,}1551 - 0{,}001074\,T$ (точность определения ± 0,1); зависимость η от *T* и *d*: $\eta = 47{,}3(10^{-5})\,d^{1/3}e^{965{,}5d/T}$ (точность определения ±2,5%); зависимость γ от *T* и *d*: $\gamma = (58{,}3 - 0{,}120\,T)\,d^{2/3}$ (точность определения ± 3%) (γ в *дин/см*, η в *пуазах*). $n_D^{20} = 1{,}3821$ с точностью до ± 0,0002. Т-ра плавления $B_3N_3H_6$ 216,9° K. Д. Т.

6593. **Образование диборана при медленном окислении пентаборана. Бейден, Уайберли, Бауэр** (Formation of diborane during the slow oxidation of pentaborane. Baden Harry C., Wiberley Stephen E., Bauer Walter H.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 3, 288 (англ.)

При медленном окислении кислородом воздуха пентаборана при 25° и 50 *мм* рт. ст. образуются диборан (I), H_2 и белое твердое в-во. Образование I доказано по изменению ИК-спектра. По окончании р-ции парциальное давление I равно ~10 *мм* (общее давление достигает 1 *атм*). Твердый продукт р-ции сильно поглощает при 7,9 и 13,8 μ; его ИК-спектр отличен от спектров H_3BO_3 и высших бороводородов. Авторы считают, что белое в-во представляет собой HBO_2 или B_2O_3. В. Ф.

6594. **Несольватированный гидрид алюминия. Чизинский, Эванс, Гибб, Райс** (Non-solvated aluminum hydride. Chizinsky George, Evans Gordon G., Gibb Thomas R. P., Jr, Rice M. John, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 11, 3164—3165 (англ.)

Раствор AlH_3 в диэтиловом эфире быстро фильтровался в атмосфере N_2 через стеклянный фильтр в большой объем (не менее 100 *мл* на 1 *г* AlH_3) жидкости, не являющейся р-рителем для AlH_3 (пентан, лигроин), что вело к мгновенному осаждению AlH_3. Смесь эфира и жидкости-осадителя отгонялась в вакууме. Осадок высушивался в высоком вакууме при комнатной т-ре в течение 12 часов. Д. Т.

6595. **Синтез и идентификация двух двойных окислов тантала и олова. Гаспарен** (Synthèse et identification de deux oxydes doubles de tantale et d'étain. Gasperin Madeleine), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 24, 2340—2342 (франц.)

XUM

При нагревании смеси Ta_2O_5 с SnO_2 в гелиопечи образуется, кроме кристаллов касситерита, некоторое кол-во желтого микрокристаллич. порошка, почти изотропного в поляризованном свете. Судя по характеру дебаеграммы, этот порошок представляет собой соединение, отличное от Ta_2O_5 и от касситерита. Это соединение автор относит к типу перовскита (a 3,880±0,004 А), и приписывает ему ф-лу $SnTaO_3$ (I) с 4-валентным Ta и 2-валентным Sn. Образование восстановленных форм Ta и Sn, автор приписывает восстанавливающему действию металлич. Sn, образующегося в результате термич. диссоциации SnO_2 при т-ре гелиопечи. Расстояния между атомами в I: Ta — O 1,940 А; Sn — O 2,743 А, $\rho_{рент}$ I равно 10,04. При нагревании в высокочастотной печи кубика из смеси равных кол-в спеченных порошков Ta_2O_5 и SnO_2, в центре которого находится шарик из Sn, получено, кроме кристаллов касситерита, некоторое кол-во нового в-ва, представляющего собой порошок желтого цвета, изотропный в поляризованном свете. В-во имеет куб. гранецентрированную решетку с параметром a 10,48 А, $\rho_{рент}$ 8,34. Этому соединению автор приписывает ф-лу $Sn_2Ta_2O_7$. Образование Sn(2+) автор относит за счет восстанавливающего действия металлич. Sn. Н. П.

6596. Некоторые физические свойства нитрилфторида. Хетеринггон, Робинсон (Some physical properties of nitryl fluoride. Hetherington G., Robinson P. L.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2230—2233 (англ.)

Плотность жидкого NO_2F(I) в интервале от —103,8° до —64,3° равна d=2,046—0,00276 T, коэфф. объемного расширения равен 0,00118 град$^{-1}$. Поверхностное натяжение I при —114,3,—104,5 и —94,3° соответственно равно 29,5, 27,6 и 25,7 *дн/см*. Парахор I равен 94,3, вместо ожидаемой для структуры O=N(F)→O величины 99,8 (Sugden. Parachor and valency, London, 1930). Вычисленная крит. т-ра равна 76,3°; опытно найдена величина между 75 и 76°. Вязкость I (в пуазах) при т-рах t от—118,5 до —84,2° выражается ур-нием: η_t=0,00392/ /(1—0,000759 t — 0,0000384 t^2). Сравнены известные физ. свойства I и NO_2Cl. И. Р.

6597. Изучение синтеза гидразина по Рашигу. Реакция между водными растворами хлорамина и аммиака. Джонс, Аудрит, Колтон (Studies on the Raschig synthesis of hydrazine: The reaction between aqueous chloramine and ammonia solutions. Jones Mark M., Audrieth L. F., Colton Ervin), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 10, 2701—2703 (англ.)

Изучено влияние различных факторов на выход N_2H_4 (I) при синтезе Рашига. К 100 *мл* р-ра, содержавшего 13,9% аммиака и 1,36% желатины, добавляли 50 *мл* р-ра хлорамина различных конц-ий и, во второй серии опытов, 10 *мл* 1 *М* NaOH. Нагревали на паровой бане, охлаждали и определяли конц-ию I. Установлено, что в присутствии щелочи выход I значительно выше, так как во время р-ции сохраняется большая конц-ия OH^-. Результаты спектрофотометрич. исследования показывают, что при pH>7,5 в реакционной смеси в воде или во влажном эфире отсутствует гипохлорит. Это опровергает предположение (Wiberg W., Schmidt M., Z. Naturforsch., 1951, B6, 336) о том, что хлорноватистая к-та является промежуточным продуктом в синтезе. В присутствии NH_4Cl выход I снижается из-за уменьшения pH р-ра. Сильные электролиты не влияют на выход I. И. С.

6598. Получение соляной кислоты в лаборатории. Кранц (Otrzymywanie kwasu solnego w laboratorium. Kranz M.), Przem. chem., 1955, 11, № 3, 152—153 (польск.)

Для получения HCl (к-ты) в лабор. условиях в реакционный сосуд объемом ~ 6 *л* помещают ~ 2,2 *л* H_2SO_4 (d=1,84) и ~2,5 *кг* NaCl (насыпной вес 0,77—0,91) и медленно нагревают, отводя выделяющийся HCl (газ) через воздушный холодильник и барботер, заполненный конц. HCl, в 2 последовательно установленные поглотительные склянки с водой. Получают ~ 3,5 *кг* HCl (d = 1,19). Т. А.

6599. Осаждение периодатов кадмия из разбавленных водных растворов. Нясянен (Precipitation of cadmium periodates from dilute aqueous solutions, Näsänen Reino), Suomen kem., 1955, 28, № 3, 111—113 (англ.)

При добавлении р-ра соли Cd к разб. р-ру периодата натрия (I) осаждается Cd_2HJO_6 (II). Последующее добавление NaOH к этому р-ру, содержащему избыток I, не ведет к превращению II, пока отношение C_{NaOH}: :$C_{Cd} = R$, где C_{NaOH} и C_{Cd} — стехиометрич. конц-ии NaOH и $Cd(ClO_4)_2$, не достигает 1,5. Величина скачка pH при $R \approx 1{,}5$ отвечает р-ции: $2Cd^{2+} + H_4JO_6^- = Cd_2HJO_6 + 3H^+$. Показатель произведения растворимости II (pS_{II}), рассчитанный по результатам потенциометрич. титрования и отвечающий р-ции: $Cd^{2+} + 1{,}5\,OH^- + 0{,}5H_4JO_6^- = 0{,}5\,Cd_2HJO_6 + 1{,}5H_2O$, ра ен 20,824. При дальнейшем добавлении NaOH, в интервале значений R 1,5—1,6, II, повидимому, частично превращается в $Cd_5(JO_6)_2$ (III). При $R > 1{,}6$ II нацело переходит в III. Величина pS_{III}, вычисленная по опытным значениям pH при R = 1,5—1,6 и отвечающая р-ции: $Cd^{2+} + 1{,}6\,OH^- + 0{,}4H_4J\,O_6^- = 0{,}2\,Cd_5(JO_6)_2 + 1{,}6H_2O$, в интервале pH 3,75—6,51, изменяется в пределах от 21,65 до 21,37. Наиболее вероятное значение pS_{III} составляет 21,7. Периодат Cd и Na, аналогичный описанному ранее (РЖХим, 1955, 34250) смешанному периодату Cu, не обнаружен. Н. П.

6600. Синтез безводных галогенидов металлов. Уотт, Джентайл, Хелвенстон (Synthesis of anhydrous metal halides. Watt George W., Gentile Philip S., Helvenston E. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 10, 2752—2753 (англ.)

Чистые безводн. галогениды металлов получаются с почти колич. выходом при р-циях соответствующих гидратов ацетатов металлов с галогенацетилами по ур-нию: $M(C_2H_3O_2)_y \cdot zH_2O + (y+z)\,CH_3COX \rightarrow MX_y + y(CH_3CO)_2O + zHC_2H_3O_2 + zHX$, где M—металл, X—Cl, Br или J. К 4 *г* тонкоизмельченного ацетата приливают 15 *мл* бензола и при перемешивании 10%-ный избыток галогенацетила. Перемешивают 30 мин., отфильтровывают осадок галогенида металла и снова обрабатывают его бензольным р-ром галогенацетила. Фильтруют, промывают осадок 3—4 раза сухим бензолом и сушат 3 часа при 200° в атмосфере N_2. В зависимости от растворимости и реакционной способности реагирующих в-в и продуктов р-ций возможны некоторые изменения в методе, напр., применение вместо бензола других органич. р-рителей, выделение продукта р-ции отгонкой р-рителя и т. п. Возможно также применение гидратов сульфатов или нитратов металлов вместо ацетатов. Описанным методом получены галогениды Cu(2+), Cd, Mn(2+), Co(2+), Ni(2+), Al, Cr (3+), Tl(1+), Sm (3+), Nd. И. Л.

6601. Оксисульфиды молибдена. Рамана-Рао (Molybdenum oxy-sulphides. Ramana Rao D. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, B-C 14, № 1, B38—B39 (англ.)

При осаждении Mo сероводородом в кислой среде часть Mo восстанавливается и остается в р-ре. Остающийся в р-ре Mo после окисления образует осадок при действии H_2S на щел. р-р молибдата. При пропускании через р-р молибдата при pH 8,6 медленного непрерывного

XUM

тока H_2S в р-ре образовывались тиомолибдаты, а в осадок выпадали оксисульфиды Mo. При пропускании H_2S в течение получаса осадок после промывки спиртом и высушивания имел состав $MoO_2S \cdot 3H_2O$, при пропускании H_2S в течение 12 час. состав осадка был $MoOS_2 \cdot 3H_2O$. Оба оксисульфида теряют почти всю кристаллизационную воду при 200° и при дальнейшем нагревании разлагаются. В. Р.

6602. Исследование в области основных хлоридов железа. Бойко В. Ф., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1250—1254

Методом индифферентного компонента изучен состав оксихлоридов железа, образующихся при гидролизе 1%-ного р-ра $FeCl_3$ при комнатной т-ре. Исследованы системы $Fe_2O_3—FeCl_3—H_2O—CaCl_2$ с возрастом 6 и 18 месяцев. Состав твердых фаз в системах может быть выражен ф-лами $7Fe_2O_3 \cdot FeCl_3 \cdot 21H_2O$ и $8Fe_2O_3 \cdot FeCl_3 \cdot 16H_2O \cdot CaCl_2$ не входит стехиометрически в состав твердой фазы, а адсорбирован ею. Оксихлориды железа находятся в коллоидно-дисперсном состоянии и при стоянии стареют. При старении уменьшается степень дисперсности и увеличивается степень упорядоченности в твердой фазе, уменьшаются адсорбционная способность и степень гидратации. И. С.

6603. Реакции между этилендиаминовыми комплексами двухвалентной меди и *цис*-3,4-диокситетрагидрофураном. Йонассен, Ривс, Сигал [The reaction between the copper (II)-ethylenediamine complexes and erythritol anhydride. Jonassen Hans B., Reeves Richard E., Segal Leon], J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2667—2670 (англ.)

Спектрофотометрически (в области 320—1000 *мμ*) и кондуктометрически изучена р-ция между $[CuEn_2]^{2+}$ (I) и *цис*-3,4-диокситетрагидрофураном (II) в присутствии 0,1 *М* NaOH. Прибавление II к I сдвигает максимум поглощения в сторону более длинных волн и снижает оптич. плотность р-ра. Введение в р-р дигликолята Cu(2+) вызывает противоположный эффект. В результате применения метода непрерывных изменений установлено образование комплекса $[(C_4H_6O_3)CuEn_2]_+$ (III). Повышение конц-ии NaOH способствует завершению р-ции. Кондуктометрич. титрование при 25° подтвердило образование III и $[(C_4H_6O_3)Cu]^{2-}$. Моногидрат III получен смешением эквимолярных кол-в $[CuEn_2](OH)_2$ и II и испарением р-ра над P_2O_5; выделившиеся синие дендриты промыты 95%-ным C_2H_5OH и высушены в вакууме. И. Р.

6604. Комплексы фторзамещенных карбоновых кислот с галогенидами серебра. Крофорд, Саймонс (Halogen-silver complexes of the fluorocarbon carboxylic acids. Crawford G. H., Simons J. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2605—2608 (англ.)

Соли фторзамещ. карбоновых к-т состава $C_nF_{2n+1} \times \times COOAg$ ($n = 1—5$) получены нагреванием избытка Ag_2O с соответствующими разб. к-тами, с последующим отфильтровыванием и удалением воды. Соли очищены перекристаллизацией из абс. эфира и нагреванием в вакууме при 100° в течение 24 час. Изучены р-ции этих солей с Br_2 и J_2 в «форбоновых р-рителях» (полностью фторированных углеводородах и их производных). Использованы: смесь C_5 фтороуглеродов, смесь C_9-фтороуглеродов, трибутфорилнитрид, циклич. окись фтороуглерода с 8 атомами С. Общее ур-ние р-ции $2\theta COOAg + X_2 = (\theta COO)_2AgX + AgX$, где θ — фтороуглеродный радикал C_nF_{2n+1}, а X = Br или J. Бромидные комплексы быстро разлагаются даже в р-ре; при этом исчезают их окислительные свойства. Иодидные комплексы выделены как индивидуальные в-ва, обладающие двумя окислительными эквивалентами на 1 моль в-ва. Они вытесняют иод из р-ра KJ и обнаруживают титруемую по фенолфталеину кислотность при действии воды (2 экв. к-ты на 1 моль в-ва) Свободные θCOOX не выделены; присутствие их в равновесии с $(\theta COO)_2AgX$ не доказано. И. Р.

6605. О германийминдальной кислоте. Вартанетян (Sur l'acide germanimandélique. Vartanétian Ophélie), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 18, 1139—1141 (франц.)

В результате исследования электропроводности р-ров, содержащих эквимолярные кол-ва GeO_2 (I) и миндальной к-ты (II), и построения кривых зависимости электропроводности от состава смесей установлено образование комплексной германийминдальной к-ты (III) по р-ции: $GeO_2 + 2C_6H_5CHOHCOOH \rightleftarrows H_2[(C_6H_5CHOCOO)_2>Ge=O] + H_2O$. Константа равновесия этой р-ции, вычисленная по описанному ранее (РЖХим, 1956, 645) методу, найдена равной 7.10^{-7} (для германийгликолевой к-ты $3 \cdot 10^{-5}$). Для получения твердой III растворяли I и II в миним. кол-ве H_2O, упаривали в вакууме и сушили выделившиеся кристаллы при 100°. Порошкограмма III отлична от порошкограмм I и II. Д. К.

6606. К изучению комплексных аргентатносульфатов. Шато, Пурадье (Contribution à l'étude des complexes argenti-thiosulfate. Chateau Henri, Pouradier Jacques), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 19, 1882—1884 (франц.)

Потенциометрическое определение активности Ag^+ в смесях 0,00002—0,1 *М* р-ров $Na_2S_2O_3$ с р-рами $AgNO_3$ при 70° с применением Ag_2S-электрода указывает, что при низких конц-ниях $S_2O_3^{2-}$ образуется преимущественно $[AgS_2O_3]^-$ (I). При увеличении конц-ии $S_2O_3^{2-}$ до 10^{-3} *М* сосуществуют I и $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ (II), но $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$ (III) не обнаруживается. Константы диссоциации I и II при 70° равны $3,6 \cdot 10^{-8}$ и $2,5 \cdot 10^{-13}$. Так как при 20° эти величины равны $1,5 \cdot 10^{-9}$ и $3,5 \cdot 10^{-14}$, то теплоты диссоциации I и II равны 13,1 и 17,6 *ккал*. Комплексы II и III были описаны ранее (РЖХим, 1953, 9698). И. Р.

6607. Некоторые анионы гетерополи-6-молибдатов: их формулы, сила свободных кислот и строение. Бейкер, Фостер, Тан, Сколник, Мак-Катчен (Some heteropoly 6-molybdate anions: their formulas, strengths of their free acids, and structural considerations. Baker Louis C. W., Foster George, Tan Willy, Scholnick Frank, McCutcheon Thomas P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2136—2142 (англ.)

Модификациями известных методов получены гетерополи-6-молибдаты $M_{3n}[(XO_6Mo_6O_{15})_n]n10_nH_2O$, где M=K, X = Al (I); M = K, X=Cr(3+) (II); M=K, X=Fe(3+) (III); M = NH_4, X = Fe (3+) (IV) и M = CH_2NH_2, X = = Co (3+) (V). Для получения чистого IV 30 *г* парамолибдата NH_4 растворяли в 600 *мл* воды, р-р нагревали до 45° и при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 15 *мл* полунасыщ. р-ра ферриаммонийсульфата. После охлаждения р-ра до 38° (начало выделения осадка) кристаллы быстро отсасывали и оставляли на ночь при ~0°; выделявшиеся четырехгранные белые пластинки IV промывали холодной водой. Аналогично получали чистый III. Свободные к-ты получены ионным обменом р-ров солей на иовите Амберлит IR-120. Алкмо-6-молибденовая к-та — белое очень хорошо растворимое в-во. При потенциометрич. титровании к-т до первого скачка pH расходуется по 3 моля NaOH на каждый *г-атом* X; p*K* кислот близки к 2—3. До второго скачка расходуется еще 9 молей NaOH: $[(XO_6Mo_6O_{15})_n]^{3n-} + 9nOH^- \rightarrow 6nMoO_4^{2-} + nX(OH)_3 +$

+ $3nH_2O$; аналогичный скачок наблюдали и при титровании солей I, II, IV и V. После сушки при 110° в течение свыше недели I, II и III удержи ают еще 2—3 моля воды на 1 *г-атом* X. Соли полностью обезвоживаются без разложения: III за 12 час. при 140°, II — за 24 час. при 155°, III — за 36 час. при 200°; при этом III и II приобретают коричневатую окраску. Нагревание обезвоженных солей при 650° вызывает плавление и разложение их. I диамагнитна, молярная магнитная восприимчивость III равна $276 \cdot 10^{-6}$ при 22°, что соответствует $\mu_{эфф.} = 5{,}71\mu_B$ на атом Fe, т. е. наличию пяти неспаренных электронов. На основании своих и литературных данных, авторы полагают, что анионы солей построены из октаэдрич. группировок XO_6 и MoO_6 и что ф-ла $[(XO_6Mo_6O_{18})_n]^{3n-}$ правильнее отражает состав и строение аниона, чем старая ф-ла $[X^{3+}(MoO_4)_6]^{3-}$. И. Р.

6608. Соединения имидазола с ионами Ni^{2+} и ионами щелочно-земельных металлов. Ли, Чжу Динли, Фудзии, Уайт [Association of imidazole with nickel (II) and alkaline earth ions. Li Norman C., Chu Ting Li, Fujii Charles T., White James M.], J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 850—861 (англ.)

При прибавлении возрастающих кол-в имидазола (I) к р-ру $Ni(NO_3)_2$ потенциал полуволны ($E_{1/2}$) смещается в сторону положительных значений. По наклону графика зависимости $E_{1/2}$ от логарифма конц-ии I, Ni^{2+} образует с I комплекс $NiIm_6^{2+}$, где Im = I. Для определения ступенчатых констант образования (K_n) комплексов Ni^{2+} с I методом потенциометрич. титрования применен описанный ранее способ (РЖХим, 1955, 37056). Титрование р-ра I, $NiCl_2$ и KNO_3 производилось р-ром KOH при 25°. Найдены значения $\lg K_1$, K_2, K_3, K_4, K_5 и K_6 соответственно 3,27; 2,68; 2,15; 1,65; 1,12 и 0,52. Спектры поглощения комплексов Ni^{2+} с I имеют максимумы в интервале от 620 до 660 *мμ*. С увеличением отношения I : Ni^{2+} максимумы смещаются в коротковолновую сторону, а коэфф. экстинкции возрастают. При отношении I : $Ni^{2+} = 0{,}2$ около 80% Ni^{2+} находится в виде свободных ионов, а 20% — в виде комплекса $NiIm^{2+}$, при 650 *мμ* молярный коэфф. экстинкции $NiIm^{2+}$ равен 3,3 *л/моль·см*. Парамагнетизм иона Ni^{2+} при комплексообразовании с I не изменяется. На этом основании авторы заключают, что связи имеют в основном ионный характер и что при координационном числе 6 комплекс Ni^{2+} с I имеет октаэдрич. строение. Ионы Ba^{2+} и Ca^{2+} образуют с I очень непрочные комплексы. Значения $\lg K_1$ комплексов Ba^{2+} и Ca^{2+} с I при 25 и 35° равны ~0,2. Н. П.

6609. Строение комплексных солей металлов. Часть XV. Комплексы палладия с *о*-диметиламинофенилдиметиларсином. Манн, Стюарт (The constitution of complex metallic salts. Part XV. Palladium derivatives of *o*-dimethylaminophenyldimethylarsine. Mann Frederick G., Stewart Frederick H. C.), J. Chem. Soc., 1955, April, 1269—1273 (англ.)

о-Диметиламинофенилдиметиларсин *о*-$(CH_3)_2AsC_6H_4N(CH_3)_2$ (Dm) получен из *о*-$BrC_6H_4N(CH_3)_2$ и $(CH_3)_2AsJ$ методом Гриньяра. Dm — бесцветная подвижная жидкость неприятного запаха; т. кип. 110—114°/11 *мм*. Dm образует многочисленные комплексы с Pd(2+), занимая 2 или 1 координационное место; в первом случае образуются связи Pd—As и Pd—N, во втором принята только связь Pd—As. (Далее применяются обозначения соответственно Dm> и Dm—.) Горячий конц. р-р K_2PdCl_4 образует с достаточным для обесцвечивания его кол-вом спирт. р-ра Dm темнозеленый комплекс, кипячение которого с большим кол-вом воды до растворения, охлаждение и перекристаллизация из спирта дает блестящие желтые кристаллы [Dm> >$PdCl_2$](I), чернеющие при 210—220° и не вспучивающиеся ниже 320°. I малорастворим в кипящей воде, спирте, бензоле, ацетоне. При действии избытка Dm на $K_2 \cdot PdCl_4$ или Dm на I образуются оранжево-красные призмы [Dm>Pd(Cl)—Dm]Cl (II), т. пл. 187—188° (разл.). При медленном нагревании II до 160° он превращается в I, отщепляя Dm. Комплекс II хорошо растворим в холодной воде, умеренно растворим в холодном спирте, нерастворим в кипящих бензоле и ацетоне. При действии холодного водн. р-ра пикрата натрия осаждается пикрат того же катиона, желтые иглы, т. пл. 171—172°. Из K_2PdBr_4 и Dm аналогичными методами получены: коричневый комплекс; желтовато-оранжевые иглы [Dm>$PdBr_2$] (III), начинающие чернеть при 220° и вспучивающиеся при 240°; рубиново-красные призмы [Dm>Pd(Br)—Dm]Br (IV), т. пл. 170—172° (разл.), монопикрат того же катиона, желтые кристаллы, т. пл. 174—175°. При быстром охлаждении и энергичном размешивании горячего конц. спирт. р-ра IV выделяются оранжево-желтые пластинки *транс*-[$PdBr_2Dm_2$] (V), т. пл. 170—172° (разл.), хорошо растворимые в холодном бензоле. IV медленно растворяется в кипящем бензоле, охлаждение р-ра выделяет V. Нагревание IV почти до т-ры плавления и охлаждение также превращают его в V. Комплекс V медленно растворяется в кипящей воде, превращаясь в IV; это же превращение происходит при медленной перекристаллизации из спирта. В спирт. р-рах существует равновесие IV $\rightleftarrows$ V. При действии KJ на водн. или водно-спирт. р-ры II или IV осаждается оранжево-красный *транс*- [PdJ_2Dm_2] (VI), нерастворимый в воде, умеренно растворимый в спирте, хорошо растворимый в холодном ацетоне или бензоле, т. пл. 206—207° (разл.) Соединения иода, аналогичные II и IV, не образуется. Действием Dm на палладонитрит или действием водн. р-ра $NaNO_2$ на II получен почти бесцветный *транс*-[$Pd(NO_2)_2Dm_2$] (VII), т. пл. 180° (разл.), По отношению к р-рителям VII сходен с VI. Спирт. р-р VII при введении избытка насыщ. р-ра NaJ в ацетоне выделяет осадок VI. Взвесь III в водн. р-ре KJ при кипячении в течение нескольких часов превращается в темно-оранжевое в-во, эмпирич. состава $C_{10}H_{16}NBrJAsPd$, т. пл. 229—230° (разл.); тот же процесс в ацетоновом р-ре KJ образует темнокрасный $C_{10}H_{18}NJ_2AsPd$, т. пл. 221—222° (разл.). Вероятно, это многоядерные соединения, где Y = Br или J. Из горячего водн. р-ра II и Ag_2SO_4 получен легко дегидратирующийся кристаллогидрат [Dm>Pd< <Dm] SO_4, светложелтые таблички, очень хорошо растворимые в воде, метаноле, спирте и ацетоне, нерастворимые в кипящем бензоле, т. пл. 178—180° (разл.). Дипикрат того же катиона — безводный, темножелтый микрокристаллич. порошок, т. пл. 188—190°. Сопоставление составов описанных соединений показывает, что 2 цикла могут существовать при наличии анионов с малой тенденцией к внедрению во внутреннюю сферу (сульфат. пикрат); Cl^- или Br^- разрывают один из циклов, а J^- или NO_2^- —оба. Часть XIV, см. J. Chem. Soc., 1949, 2915. И. Р.

6610. Комплексы иона серебра с 2-тенилламином и 2-фурфуриламином. Гоник, Фернелиус, Дуглас (Silver ion complexes with 2-thenylamine and 2-furfurylamine. Gonick Ely, Fernelius W. Conard, Douglas Bodie E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5253 (англ.)

Для выяснения способности атомов S и O 2-тенилламина (I) и 2-фурфуриламина (II) к комплексообразованию с ионами металлов определены константы образования комплексов I и II с Ag^+. Найдены с примене-

нием описанного ранее (РЖХим. 1955, 37078) метода следующие значения $\lg K_1$ и $\lg K_2$: для I 2,87 и 3,64, для II 2,64 и 3,34; для сравнения приведены значения соответствующих констант для бензиламина (3,02 и 3,78). Так как во всех случаях функция образования n приближается к предельному значению 2, то авторы делают вывод, что атомы S и O I и II не координируются с Ag^+. Ионы Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и Zn^{2+} образуют осадки гидроокисей, а $Hg(2+)$ — белый осадок, содержащий органич. соединение нестехиометрич. состава. М. П.

6611. О составе комплексных ионов свинца с триэтаноламином. Жибо, Фошерр (Sur la constitution des ions complexes du plomb avec la triéthanolamine. Gibaud Michelle, m-lle, Faucherre Jacques), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 18, 1778—1781 (франц.)

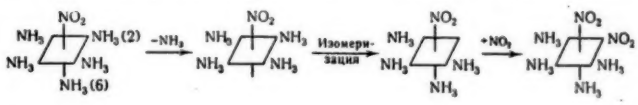
В водных р-рах, содержащих триэтаноламин (T) и ионы Pb^{2+}, при разных pH и при постоянной ионной силе полярографически определялась конц-ия Pb^{2+}. Проведены 3 серии измерений при изменяющихся конц-иях T, Pb^{2+} и OH^-; в каждой из серий конц-ии двух остальных компонентов фиксировались. Как и в случае солей меди (РЖХим, 1955, 353), обнаружены сложные ионы, содержащие 1 атом Pb и разные кол-ва T и OH^-. Ниже приведены состав ионов, области их существования (pH) и приближенные значения их констант устойчивости: $[PbT]^{2+}$ 6,5—7,3, $4\cdot10^3$; $[PbTOH]^+$ 7,6—8,3, 10^{10}; $[PbT_2OH]^+$ 7,6—8,3, 10^{11}; $[PbT(OH)_2]^0$ 8,5—9,4, $3\cdot10^{15}$; $[PbT_2(OH)_2]^+$ 8,5—9,4, $3\cdot10^{11}$; $[PbT_2(OH)_3]^-$ 9,8—11, 10^{31}; $[PbT_3(OH)_4]^{2-}$ 11,5—13, 10^{35}. И. Р.

6612. О двойных гексанитритокобальтиатах. Феррари, Кавалька, Коги (Sui cobaltiesanitriti misti. Ferrari Adolfo, Cavalca Luigi, Coghi Leandro), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 3, 273—287 (итал.)

Изучались комплексы, образующиеся при действии $Na_3[Co(NO_2)_6]$ на р-ры, содержащие Na^+: K^+ в отношении 0,5—320. Методами колич. и рентгенографич. анализа доказано, что $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ в этих условиях не получается и определять K^+ в виде этого соединения нельзя. Получен комплекс $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ с параметром решетки a 10,40A. Установлено, что $Tl_2Na[Co(NO_2)_6]$ в аналогичных условиях не образуется. Определены параметры a для гексанитритов K, NH_4 и Tl; найдены значения соответственно $10{,}505\pm0{,}007$; $10{,}774\pm0{,}006$ и $10.744\pm0{,}006$ A. А. С.

6613. Превращение нитритов кобальтиамминов при нагревании в твердом состоянии. Аблов А. В., Лобанов Н. И., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 4, 648—656

Изучены р-ции, протекающие при нагревании нитритов кобальтиаммиачов: нитропентаммин-(I) *цис*-динитротетраммин-(II), *транс*-динитротетраммин-(III) и гексамминкобальта (IV) в твердом состоянии до 135—145°.



Нагревание I, II и IV дает только тринитротриаммин-кобальт (V). При нагревании III при этих т-рах внедрение нитрогруппы в комплекс не происходит. При более высокой т-ре имеет место некоторое разложение соли с образованием Co_2O_3. Эксперим. данные могут быть объяснены, исходя из закономерности *транс*-влияния И. И. Черняева. NH_3, находящийся в *транс*-положении к NO_2-группе в II, связан наименее прочно с центральным атомом. При нагревании, в силу тепловых колебаний, он отрывается и покидает ядро комплекса, а освободившееся место занимается нитритионом из кристаллич. решетки. В III нет молекул NH_3, находящихся в *транс*-положении к NO_2-группам. Все молекулы NH_3 одинаково прочно связаны с атомом Co, и потеря NH_3 из внутренней сферы может произойти при более высоких т-рах, при которых соединение уже разлагается. В I NH_3 (6), находящийся в *транс*-положении к NO_2-группе, как наиболее лабилизованный, отрывается при нагревании. Если р-ция протекает в водн. среде при большой конц-ии нитритионов, то место (6) занимает нитрогруппа с образованием кроцеосоли. В условиях нагревания сухого I освободившееся место (6) захватывает NH_3 (2), находящийся во внутренней сфере комплекса, причем происходит изомеризация, а освобожденное теперь место (2) занимает NO_2 из кристаллич. решетки. Из того факта, что III не переходит при нагревании в V, авторы делают вывод, что не термич. устойчивость конечного продукта V предопределяет течение р-ции, а способность группы в комплексе к р-ции замещения, как этого требует закономерность *транс*-влияния. А. А.

6614. Устойчивость внутрикомплексных соединений металлов с некоторыми гетероциклическими кислотами. Часть I. Исследования в водном растворе. Холмс, Криммин (The stabilities of metal chelate compounds formed by some heterocyclic acids. Part I. Studies in aqueous solution. Holmes F., Crimmin W. R. C.), J. Chem. Soc., 1955, April, 1175—1180 (англ.)

Методом потенциометрич. титрования с измерением pH определены первая и вторая стехиометрич. константы диссоциации (приводятся значения pK_1 и pK_2) хинолин-8-карбоновой к-ты (I) (2,0; 6,71), хинолин-2-карбоновой к-ты (II) (1,9; 4,92), изохинолин-1-карбоновой к-ты (—;4,97), пиколиновой к-ты (III) (1,5; 5.43) и 6-метилпиколиновой к-ты (IV): (0,9;5,77). Посредством аналогичных измерений в присутствии солей металлов, дополненных в ряде случаев измерениями спектров поглощения, найдены приближенные значения констант устойчивости (K_1, K_2 и $K_{ср}$) внутрикомплексных соединений Cu, Ni и Co с I—IV. Найдены следующие значения соответственно $\lg K_1$, $\lg K_2$ и $\lg K_{ср}$: Cu с III—; 6,0; 6,1; Ni с I 4,4;—; 3,9; Ni с II 4,6;—;4,3; Ni с III 5.9; 5,4; 5,7; Ni с IV 5,1; 4,1; 4,6; Co с I 3,5; —; —; Co с II 4,3; —; 3,8; Co с III 6,0, 4,8; 5,4: Co с IV 4,5; 3,3; 3,9. Порядок устойчивости комплексов не связан однозначно с силой к-т, что приписано влиянию пространственных затруднений и меньшей прочности шестичленного цикла, образуемого I, по сравнению с пятичленными, образуемыми другими к-тами. И. Р.

6615. Полярография комплексных соединений. Корыта (Polarographie komplexer Verbindungen. Koryta Jiří), Chem. Technik, 1955. 7, № 8, 464—470 (нем.)

Обзор. Библ. 58 назв. Г. П.

6616. К расчету ступенчатых равновесий. Хун, Бек (Szukcess-záv egyensúlyok számításáról. Huhn Péter, Beck Mihály), Magyar kém. folyóirat, 1955, 61, № 5, 129—133 (венг.; резюме англ.)

Предложен метод определения конц-ии свободных аддендов при знании состава образующихся комплексов. Метод пригоден также для изучения диссоциации многоосновных к-т. В. Ш.

6617. К вопросу о механизме реагирования комплексных соединений. Гринберг А. А., Николь-ская Л. Е., Шагисултанова Г. А. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 633—643

Скорости изотопного обмена Br в $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[PtBr_6]$ прямо пропорциональны конц-иям комплек-

сов. Скорости обмена аддендов в соединениях Pt с 4 и 6 координированными анионами сравнимы между собой. Изотопный обмен хлора в *цис*-$K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$ протекает значительно быстрее, чем в $K_2[PtCl_4]$, что соответствует значительному трансвлиянию нитрогруппы. Используя эти и литературные данные о р-циях изотопного обмена в комплексах с различными центральными атомами и аддендами и о прочих свойствах комплексов, авторы приходят к выводу, что скорость р-ции изотопного обмена может определяться скоростью образования аква-ионов в результате диссоциации (это непосредственно доказано для обмена в $[PtBr_4]^{2-}$). Факторы, способствующие установлению равновесия диссоциации комплексного иона, должны благоприятствовать скорости изотопного обмена. Для плоских комплексов $[PtX_4]^{2-}$ возможно и протекание обмена в результате образования промежуточного комплекса присоединением пятого адденда; менее вероятен аналогичный механизм для тетраэдрич. или октаэдрич. комплексов, а также при значительном отталкивании взаимодействующих частиц. И. Р.

6618. Исследование строения и превращений комплексных соединений методом меченых атомов. Гринберг А. А. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955, Заседания Отд. хим. н., М., Изд-во АН СССР, 1955, 238—250 (резюме англ.)

Критический обзор работ, проведенных в 1939—1955 гг. Библ. 30 назв. А. Н.

6619. Реакция амида лития с дибораном. Шеффер, Базил (The reaction of lithium amide with diborane. Schaeffer George W., Basile Louis J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 331—332 (англ.)

Твердый $LiNH_2$ с газообразным B_2H_6 не реагирует, но в $(C_2H_5)_2O$ р-ция протекает почти количественно по ур-нию $B_2H_6+LiNH_2=LiBH_4+BH_2NH_2$, причем BH_2NH_2 образуется в виде полимера. В реакционную трубку с тонкоизмельченным $LiNH_2$ конденсировали безводн. $(C_2H_5)_2O$ и отмеренное кол-во B_2H_6, после чего трубку эвакуировали и смесь доводили до комнатной т-ры. При избытке B_2H_6 один моль его реагировал с одним молем $LiNH_2$. При избытке $LiNH_2$ в р-цию вступал весь B_2H_6, но при этом выделялось значительное кол-во H_2. Р-ция B_2H_6 с $LiNH_2$ медленно идет уже при —80°, при —65° р-ция прекращается после поглощения 0,5 моля B_2H_6 на 1 моль $LiNH_2$, при —45°— заканчивается за несколько часов. Авторы считают, что процесс идет через промежуточное образование LiH_3BNH_2, р-ция которого с B_2H_6 дает конечные продукты. Изученная р-ция является удобным методом получения полимерного BH_2NH_2. В. Р.

6620. Влияние добавок металлов на термический распад оксалата серебра. Белькевич П. И., Осипович Е. С., Изв. АН БССР, 1955, № 2, 137—141; Весці АН БССР, 1955, № 2, 129—133 (белорусс.)

Изучалось влияние добавок порошков Al, Cu, Fe, Mg и Pb на ход топохим. р-ции термич. разложения $Ag_2C_2O_4$ при 115—120°. Установлено, что добавки Pb, Fe и Cu в кол-вах до 6% от веса $Ag_2C_2O_4$ снижают скорость термич. разложения не более чем на 15%; добавки Al и Mg не меняют скорости р-ции. Снижение скорости разложения, по мнению авторов, объясняется уменьшением саморазогрева $Ag_2C_2O_4$ вследствие присутствия указанных металлов. Металлы не обладают каталитич. действием и тормозят скорость р-ции подобно любому инертному в-ву. Индукционный период р-ции в присутствии порошков металлов увеличивается. Д. Т.

6621. Образование молибдата бария. Рамана-Рао, Пани, Гуха-Сиркар (Formation of barium molybdate. Ramana Rao D. V., Pani S., Guha Sircar S. S.) J. Scient and Industr. Res., 1954, **B13**, № 10, 739—740 (англ.)

На основании результатов опытов по кондуктометрич. титрованию р-ра $BaCl_2$ р-ром Na_2MoO_4 и обратного титрования с последующим осаждением $BaMoO_4$ р-ром NaOH авторы приходят к выводу о существовании в р-ре равновесия между тремя видами молибдат-ионов: $(MoO_4)^{2-} \rightleftarrows (Mo_3O_{11})^{4-} \rightleftarrows (Mo_6O_{21})^{6-}$, присутствующих соответственно в интервалах pH: 14,0—6,5; 6,5—4,5 и 4,5—1,5. Л. А.

6622. Дегидратация гидратированного хлорида магния. Атода (Dehydration of hydrated magnesium chloride. Atoda Tetsuzo), Sci. Repts. Tohoku Univ., 1953, ser. I, **37**, № 1, 71—75 (англ.)

Дегидратация $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ проводилась в токе сухого воздуха при 80—240°. В условиях опытов при 80° устойчив дигидрат, между 100 и 120° — моногидрат и между 140 и 240°— гемигидрат. При т-рах>140° происходит частичное разложение соли. Для получения безводн. $MgCl_2$, не содержащего MgO, рекомендуется пропускать Cl_2 при т-рах>180°, в результате чего MgO, образовавшийся при разложении $MgCl_2$, снова превращается в $MgCl_2$. В. М.

6623. Сольвосистемы оксихлорида фосфора. V. Поведение пиридина. Гутман (Das Solvosystem Phosphoroxychlorid. V. Das Verhalten des Pyridins. Gutmann V.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 5, 1077—1081 (нем.)

При взаимодействии C_5H_5N (I) и $POCl_3$ (II) образуется белое кристаллич. гигроскопичное соединение $POCl_3 \cdot 2C_5H_5N$, обладающее незначительной растворимостью и заметной электролитич. диссоциацией. Реакционноспособность р-ров I в II связана с р-цией диссоциации: $POCl_3 \cdot 2C_5H_5N + POCl_3 \rightleftarrows 2(C_5H_5N \cdot POCl_2)^+ + 2Cl^-$. Для определения константы диссоциации I электропроводность р-ра I в II измерялась при большом разбавлении при 20°. Найдено значение $K_ц = 1{,}34 \cdot 10^{-4}$. Автор считает, что I в р-ре II является сильным основанием, даже более сильным, чем NH_3 в воде. Основное поведение I объясняет его реакционноспособность по отношению к кислым электролитам сольвосистем II. Например, с VCl_4 образуется малорастворимое в II соединение $C_5H_5N \cdot POCl_2VCl_5$. Аналогично протекают р-ции с $SbCl_5$ и $TaCl_5$. С PCl_5 пиридин образует соединение $(C_5H_5N \cdot POCl_2^+)PCl_6^-$, очень неустойчивое и при удалении р-рителя превращающееся в $C_5H_5N \cdot PCl_5$. Часть IV см. Z. anorgan. und allgen. Chem., 1952, 270. 179. Ю. З.

6624 К. Введение в химию комплексных соединений. Гринберг (Wstep do chemii zwiazków kompleksowych. Grinberg A. A. Tłum. z rosyjsk. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk, 1955, 1 +442., il., 51.25 zł.) (польск.)

6625 К. Общая химия. Часть 3. Неорганическая химия. Изд. 3-е, испр. Клещицкий (Chemia ogólna. Cz. 3: Chemia neorganiczna. Wyd. 3 popraw. Kleszczycki Antoni. Warszawa, 1955, 274 s. Szkoła Cłowna Gosp. Wiejsk.) (польск.)

6626 К. Практикум по неорганической химии. Изд. 2-е. (Для естеств. фак. пед. ин-тов) Балезин С. А., Разумовский Г. С., Филько А. И. М., «Сов. наука», 1954, 331 стр., 6 р. 15 к.

6627 Д. О хлорите натрия. Бергер (Zur Kenntnis von Natriumchlorit. Berger Erhard Phil. Diss., Wien, 1953), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 6, 28 (нем.)

6628 Д. Изучение двуокиси хлора. Бигорнь (Contribution à l'étude du bioxyde de chlore. Bigorgne Michael. Thèse Doct. Fac. Sci. Univ., Paris,

1955), Ann. Univ. Paris, 1955, 25, № 2, 222—224 (франц.)

6629 Д. **К химии внутрикомплексных соединений, образованных формазанами, и некоторых гидразонов, необходимых для синтеза формазанов. Верреc** (Ein Beitrag zur Chemie intramolekulare Komplexe bildender Formazane und einiger zur Formazansynthese benötigter Hydrazone. Werres Horst. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1772 (нем.)

См. также: Строение и св-ва молекул и кристаллов 6144, 6150, 6166, 6190, 6191, 6198, 6199. Кинетика и механизмы неорг. реакций 6404—6407, 6420, 6438, 6439, 6457. Комплексные соед. 6100—6105, 6127, 6180, 6195, 7034. Солевые системы 6389, 6390

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

6630. **Содержание хлоридов и сульфатов в атмосферных осадках по 33 меридиану. Жаворонкина Т. К.,** Тр. Мор. гидрофиз. ин-та АН СССР, 1955, 5, 99—103

Публикуются первые результаты систематич. изучения хим. состава атмосферных осадков, проводящегося Морским гидрофизическим ин-том АН СССР. Все 46 снеговых проб показали присутствие хлора в *мг/л*: максим. кол-ва—в районах Баренцового и Черного морей (Пулозеро 5,200, Симферополь 0.506—2,90), и минимальные — вдали от моря (Тихвин 0,011). В районе Москвы содержание Cl^- повышается до 0,980 *мг/л* за счет загрязнения атмосферы. В дождевых осадках из 9 пунктов по 33 меридиану анализом установлено содержание Cl^- от 0,049 до 0,894 (в Симферополе) и SO_4 от 1,35 до 6,27, без видимых закономерностей. Г. В.

6631. **Некоторые геохимические особенности третьего периода периодической системы Д. И. Менделеева. Уклонский А. С.,** Геол. сб., 1954, № 1, 271—278

Автор развивает свою теорию о параэлементах, нашедшую отражение в ряде его предыдущих работ. С этой точки зрения рассматривается третий период таблицы Д. И. Менделеева, отличающийся тем, что все входящие в него элементы являются параэлементами друг друга и разбиваются на 4 категории: 1) Al—Si сиалические элементы, 2) Na—Al—Si сиалические элементы с некоторым уточнением, 3) Mg—Si—симатические элементы, 4) P—S—Cl минерализаторы. Г. В.

6632. **О связи оловянного оруденения с магматизмом. Фаворская М. А.,** Изв. АН СССР, сер. геол., 1955, № 4, 20—30

На основании анализа фактических данных по различным регионам автор приходит к выводу,что два типа оловоносных интрузий — аляскитовые граниты и интрузии повышенной основности — являются членами одного комплекса, образовавшимися при контаминации и последующей дифференциации магмы. Общая направленность развития интрузивного процесса: от интрузий повышенной основности через нормальные граниты к аляскитам. Процесс завершается образованием даек лампрофиров, слагающих в геосинклинальных областях мощные пояса. Таким образом, кварцево-касситеритовая и сульфидно-касситеритовая формации являются различными стадиями единого процесса, причем первая формация обычно связана с аляскитами, а вторая — с лампрофирами. Делается практический вывод, что в нормальных геосинклинальных районах к интрузиям аляскитов приурочено кварцево-касситеритовое или иное кварцево-редкометалльное оруденение, а в районах полуплатформенного типа в связи с разрывными нарушениями следует ожидать проявления сульфидно-касситеритовых руд с подчиненной ролью кварцево-касситеритовых. Г. В.

6633. **Применение радиоактивных методов при разведке полезных ископаемых. Дахнов В. Н.,** Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955, Заседания отд. техн. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 228—252 (резюме англ.)

Дается краткая характеристика методов исследования скважин по естественному и рассеянному γ-излучению, по плотности медленных нейтронов, по наведенной активности, по изотопному методу и нейтронному γ-методу. Приведены основные результаты работ по дальнейшему усовершенствованию радиоактивных методов исследования скважин и расширению их практич. использования. Сообщается о производственном применении радиоактивных методов и о перспективах их использования при поисках и разведке B, Mn, Co, W, Hg, а также при исследовании угольных скважин. А. Г.

6634. **Изотопный состав свинца и проблема первичной магмы. Войткевич Г. В.,** Изв. АН СССР, сер. геол., 1955, № 4, 50—56

В результате изучения литературных данных по изотопному составу свинца из различных геологич. образований и метеоритов автор пришел к выводу о первичности базальтовой магмы. По его расчетам, 4500 млн. лет назад произошло общепланетарное хим. расслоение Земли, приведшее к накоплению радиоактивных элементов в верхних горизонтах и обеднению их в глубинных частях планеты. В процессе дальнейшей дифференциации возникли ныне существующие гранитные и базальтовые породы. Г. В.

6635. **О геохимическом значении различий изотопного состава свинца в свинцово-рудных месторождениях. Тугаринов А. И.,** Изв. АН СССР, сер. геол., 1955, № 4, 31—49

Обобщаются результаты 200 изотопных анализов «обычного» свинца из свинцово-рудных месторождений, опубликованных к настоящему времени. Отмечается, что на основе этих данных можно определять не только возраст, но также и генезис свинцовых руд. Рассматриваются две основные причины изменения изотопных отношений в свинце: 1) обогащение магматич. расплава породой, отличающейся повышенным содержанием U и Th, и 2) обогащение магматич. расплава породой, содержащей древний или современный расплаву свинец. Дается определение понятия «изотопный сдвиг» (отклонение изотопного состава в рудах разных генераций одного и того же месторождения). Г. В.

6636. **О методе анализа и химическом составе геденбергита. Алехина К. Н.,** Сообщ. Дальневост. фил. АН СССР, 1955, № 7, 67—68

Разработан метод удаления механич. примесей, сопутствующих в природе геденбергиту (кальцит, сульфиды, окислы Fe и Mn и т. д.). Выщелачивание этих примесей осуществлялось 0,1 н. HCl при нагревании. Проанализированный остаток соответствует манган-геденбергиту и совпадает с хим. составом, данным для геденбергита в справочниках. Приведен полный хим. анализ трех образцов геденбергита. И. К.

6637. **Изучение условий выщелачивания бирюзы. Новик Р. Б., Сергеева Р. Г.,** Сб. науч. тр.

Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 177—182

Приводятся результаты извлечения Cu при выщелачивании бирюзы в связи с тем, что алюмофосфаты и алюмосиликаты меди обогащаются с трудом и Cu уходит в хвосты флотации. Бирюза выщелачивалась 3%-ной H_2SO_4 с добавкой NH_4HF_2, NaF и NH_4F. Присутствие одного из фторидов приводит при т-ре 70° к практически полному извлечению Cu в р-р за 30 мин. В 3%-ной H_2SO_4 без добавок извлечение составляет 50,3%. Даны кривые зависимости извлечения Cu от т-ры, времени выщелачивания, кол-ва и конц-ии фторидов. И. К.

6638. Опыт определения вторичных минералов в окисленных рудах. Нефедов Е. И., Тр. Всес. совещания работников минералого-петрогр. лабораторий, М., Госгеолтехиздат, 1955, 145—151

Дана схема изучения вторичных минералов зоны окисления — метод отбора образцов, изучение их оптич., физ. и хим. методами. Рекомендуется микрохим., спектральный и люминесцентный анализы, изучение парагенетич. ассоциаций зоны окисления и первичных руд. И. К.

6639. Методика составления геохимических карт по данным спектрального анализа. Катченков , Новости нефт. техники. Нефтепром. дело, 1955, № 4, 13—18

Для построения геохим. карт рекомендуется использовать результаты спектрального анализа как по абс. данным (содержание хим. элементов в %), так и по относительным (интенсивность спектральных линий). Колич. спектральным анализом быстро определяют конц-ии от 0,001 до 10%. Строить геохим. карты для пород, вод, нефтей, каменных углей и др. по относительным данным можно как по обычным элементам (Si, Al, Fe, K, Na, Mg, Ca), так и по редким (Li, Sr, Ba, Mn, V, Ni, Co, Cr, Cu, Be, Ga). Если необходимо перейти к колич. данным, достаточно произвести определение в 2—3 образцах, через которые проходит изолиния. Это важно для определения больших концентраций химическим методом и для проверки этим методом малых концентраций, определяемых спектрально. М. Г.

6640. По поводу схемы химической дифференциации Б. П. Кротова. Страхов Н. М., Изв. АН СССР сер. геол., 1955, № 4, 144—146

Рецензия на статью Б. П. Кротова (РЖХим, 1953, 8373). Г. В.

6641. Изучение продуктивности органического вещества прибрежных вод с помощью изотопа углерода. Мияке, Кигоси, Сигиура, Сарухаси (A study on the productivity in coastal waters by means of the radio-carbon. Miyake Y., Kigoshi K., Sugiura Y., Saruhashi K.), Papers Meteorol. and Geophys., 1954, 5, № 1, 89—94 (англ.)

Для определения продуктивности органич. в-ва в океане — в прибрежной его части был применен изотоп углерода C^{14}. Непосредственные измерения на счетчике C^{14}, фиксированного фитопланктоном, были стандартизованы путем измерения тока ионизации в электроскопе той CO_2, которая образуется при сожжении фитопланктона. Было установлено, что суточные изменения валовой продуктивности пропорциональны изменениям солнечной радиации. Было также установлено, что влияние дыхания фитопланктона, а также и «эффект стенки сосуда» — незначительны. Параллельно определялось общее кол-во C фитопланктона методом элементарного анализа. Величины валовой продуктивности органич. в-ва в береговых водах, полученные для одних и тех же образцов, при применении C^{14} и по методу определения интенсивности фотосинтеза (по кислороду) значительно расходятся. Подробно описаны использованные методы анализа. Т. Г.

6642. Значение гидрохимических показателей для изучения нефтеносных структур Второго Баку. Кротова В. А., Геол. сб. НИТО нефт. ВНИГРИ, 1955, 3, 233—239

Гидрохимические исследования служат методом распознавания закономерностей в распределении подземных вод по структурам, для выявления тектоніч. особенностей структур и т. д. Устанавливаемые гидрохим. аномалии имеют большое значение для поисков нефти. Изучение химизма вод играет большую роль в выявлении ряда данных, важных для поисков нефти, для определения степени закрытости недр, часто являющейся важным фактором в определении нефтеносности районов. Рассматриваются гидрохим. показатели ряда структур. М. Г.

6643. Химический состав воды и донных отложений зауров в Андижанской области Узбекской ССР. Безрукова Т. И., Тр. ин-та зоол. и паразитол. АН УзССР, 1955, 4, 151—159

Зауры (З) (дренажные арыки) дренируют грунтовые воды, поднимающиеся на поверхность под влиянием поливов хлопковых полей. Воду З Ленинского и Ходжиабадского районов с невысокой минерализацией (500—600 *мг/л*) можно использовать для поливов; это вода гидрокарбонатно-кальциевого типа. Вода З Сталинского района имеет минерализацию выше 1000 *мг/л* и содержит в донных отложениях 1700—3800 *мг/кг* водорастворимых солей (это связано с засоленностью грунтов и грунтовых вод в низовьях оросительных систем); по типу вода сульфатно-кальциевая. Хим. состав воды З по преобладающим ионам в большинстве случаев соответствует хим. составу водн. вытяжек из донных отложений. В донных отложениях (в результате биохим. процессов) происходит накопление органич. в-ва, общего N и P при незначительном содержании их в воде З : а) содержание в донных отложениях (в *мг/кг*): N 671,3—1487,0; P 419,0—1125, 0; б) в воде З (в *мг/л*): N 0,0—3,08, P 0,0—0,4. М. Г.

6644. О процессах накопления солей в минеральных озерах Казахстана. Посохов Е. В., Гидрохим. материалы, 1954, 22, 75—78

По условиям водно-солевого питания озер Казахстана выделено пять основных типов соленакопления, за счет: 1) речного стока; 2) крупных водн. бассейнов (Каспий, Арал, Балхаш); 3) глубоких подземных вод; 4) грунтовых вод; 5) поверхностно стекающих талых и дождевых вод. При первых двух типах соленакопления формируются сульфатные озера, при третьем — хлорнатриевые и хлоркальциевые; озера последних двух типов соленакопления отличаются разнообразием своего состава. При одновременном питании озер различными водами их соляная масса формируется из вод разного хим. состава. Процессы соленакопления в минер. озерах Казахстана протекают со значительной интенсивностью и время формирования соляных залежей исчисляется сотнями, а иногда даже десятками лет. Таким образом, химические осадки озер Казахстана являются образованиями современной эпохи. В. К.

6645. Гидрологические наблюдения над поверхностными водами района Пуант-Нуар. Коллиньон (Observations hydrologiques sur les eaux superficielles de la région de Pointe-Noire. Colignon J.), Rapp. et proces-verbaux réunions Conseil perman. internat. explorat. mer., 1955, 137, 7—9 (франц.)

Результаты определения т-ры поверхностных вод за 1950 г. бухты Пуант-Нуар показали следующее: наиболее низкая т-ра воды наблюдалась в период от мая до сентября (21—22°), с февраля по апрель т-ра повышалась до 28—29°. В октябре и ноябре т-ра несколько снижалась (26—26,5°). В конце декабря и ян-

варе вновь наблюдалось сильное падение т-ры до 21°. Исследования т-ры и солености воды бухты Пуант-Нуар проводились регулярно (1952—1953 гг.) 3 раза в неделю в 10 час. утра, на глубине 1,5 и 15 *м*. Установлено, что т-ра воды с глубиной падает. Наиболее низкая т-ра воды наблюдалась в декабре. Начиная с января т-ра воды повышается и в марте на глубине 1 *м* доходит до 28° и на глубине 15 *м* до 25,8°. Начиная с апреля происходит понижение т-ры и в июне т-ра на глубине 1 *м* равнялась 22,2° и 18,47°— на глубине 15 *м*. Соленость воды вычислялась по данным содержания хлоридов (определение хлоридов проводилось титрованием $AgNO_3$). В большинстве случаев наблюдалось повышение солености с глубиной. Наибольшая соленость отмечалась в воде на глубине 15 *м* в течение декабря-января. Наименьшая соленость воды наблюдалась в марте на глубине 1 *м* Наблюдалось, что при наиболее низких значениях т-ры воды соленость наиболее высокая (декабрь — май). Воды, отвечающие более теплому периоду времени (февраль-март), отличались пониженной соленостью. Уд. вес вычислялся из данных солености при соответствующей т-ре, так как наблюдалась определенная зависимость между удельным весом и соленостью.
В. Б.

6646. Физико-химический режим некоторых карповых прудов северной части Молдавии. Томантик Е. П., Уч. зап. Кишиневск. гос. пед. ин-та 1955, **3**, 81—94

Изучены 4 пруда, находящиеся в северной части Молдавии. Результаты наблюдений показали следующее: питание прудов происходит в основном за счет атмосферных осадков. Среднее годовое кол-во осадков обычно составляет 617,8 *мм*, максимум выпадения осадков приходится на весеннее время. В период вегетации кол-во осадков падает до 389,8 *мм*, при этом уровень воды в прудах падает. Начиная с июля наблюдалось значительное сокращение глубины, площади и объема водн. массы прудов. В период вегетации температурные условия прудов для роста карпов являются вполне благоприятными. Обычно в течение 175—185 дней т-ра воды колеблется в пределах 13—28°. Содержание растворенного O_2 в период вегетации является хорошим или удовлетворительным. Общая минерализация воды прудов колеблется от 1494,46 *мг/л* весной до 2419,2 *мг/л* осенью. В пруде Николаевка в июне концентрация солей достигала 3187,81 *мг/л* воды. Р-ция воды в прудах слабощел. (8,20—8,55). Основными ионами являются гидрокарбонаты и сульфаты Na, K и Mg. Жесткость воды 25—31°, в отдельных случаях доходила до 42,6°. Окисляемость воды, отвечающая 11,16 *мг* O_2 в апреле, в летний и особенно осенний период повышалась до 61,98 *мг* O_2 на 1 *л* воды.
В. Б.

6647. Химический состав грунтов (донных отложений) ирригационных систем Шаарихан-Сая и Шахимардан-Сая в Ферганской долине Узбекской ССР. Безрукова Т. И., Тр. ин-та зоол. и паразитол. АНУзССР, 1955, **4**, 131—149

В 1949—51 гг. исследовались донные отложения и воды систем рек Шаарихан-Сай (ШХ) и Шахимардан-Сай (ШД). В донных отложениях накапливаются водорастворимые соли (ВС), особенно карбонаты и сульфиты кальция. Содержание ВС (*мг/кг*) в донных отложениях ШХ: 636,9—3521,4 и ШД: 419,0—3477,0. Содержание ВС (в *мг/л*) в пробах воды ШХ: 287,4—561,4; в пробах воды ШД: 247,2—790,4. Содержание (в *мг/кг*) в донных отложениях ШХ: общего N 566—727, валового P 603—844; в донных отложениях ШД: N 34—361, P 211—344. Хим. состав водн. вытяжек из донных отложений не всегда соответствует хим. составу поверхностных вод. В донных отложениях, сложенных мелкими частицами (от 0,05 *мм* и менее), N и P содержится больше чем в речных наносах, состоящих из крупных частиц (0,05—0,25 *мм*). Илистые грунты наиболее богаты N и P (до 3000 *мг/кг* N, до 1000 *мг/кг* P) при незначительном содержании их в водах.
М. Г.

6648. Сезонные изменения малых химических компонентов в водах района Дзунан—Куросиво. 1. Об отношении содержания азота и фосфора в связи с режимом нитратов и фосфатов. Фукаи (Seasonal variations of minor chemical constituents in the waters of the Zunan-Kuroshio region I. On nitrogen-phosphorus content ratio with the behaviors of nitrate and phosphate. Fukai Rinnosuke) Токай-ку суйсан кэнкюсе кэнкю хококу, Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab., 1953, № 6, Repr. Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, **25**, № 5, 323—325 (англ.)

Наблюдения производились в течение года на двух станциях в районе прохождения течения Куросиво над подводным хребтом Идзу: одна станция расположена на материке, другая — в главном потоке Куросиво. Определено вертикальное распределение отношения N нитратов к P фосфатов и даны соответствующие графики по отдельным месяцам. Полученные отношения значительно отличаются от «нормального» отношения в морской воде, по вычислению Купера равного 6,8. Для станции на материке в подповерхностном слое зимой 1950 г. кол-во N было относительно больше, чем P, в марте и апреле 1950 г. и феврале 1951 г. — относительно меньше. На станции в главном потоке Куросиво для всех месяцев, кроме мая и июля 1950 г., в слое 0—200 *м* N : P значительно ниже нормального, в среднем 1,4; в слое 400—800 *м* — близко к нормальному, в среднем 6,9. Эта разница, возможно, указывает на различные водн. массы верхних и нижних слоев. В мае и июле 1950 г. эти отношения на станции сильно отклоняются от нормального, и притом в противоположные стороны. Причиной указанных отклонений от нормального отношения автор считает процессы разложения мертвых организмов.
В. К.

6649. Геохимическое исследование отложений горячих источников. I. Кремнекислота в горячем источнике Сироикэ. Ивасаки, Тарутани, Кацура, Татибана (温泉沈澱物の研究.第1報. 別府白池地獄の珪酸について. 岩崎岩次, 樽谷俊和, 桂敬, 立花啓助), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 10, 857—859 (япон.)

Кремнекислота, растворенная в воде источника Сироикэ (провинция Беппу), при стоянии переходит в коллоидную форму. В этом причина меньшего кол-ва SiO_2, определяемого колориметрически, по сравнению с весовым определением.
В. К.

6650. Минеральные воды в Suio (Latira). Борджоли, Таленти [Le acque minerali di Suio (Latina). Borgioli Natale, Talenti Mario], Chimica, 1954, **30**, № 12, 415—418 (итал.)

4 источника Suio (средняя Италия) сходны по составу и содержат Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_2, SiO_2, H_2S. Т-ра 42—47°; отличаются дебитом (5—50—1400 *л/мин*). Классифицируются как горячие, минер., серно-двууглекислые и имеют бальнеотерапевтич. значение.
Н. Х.

6651. Сульфаты во внутренних водах Африки. Иден, Макфадьен (Sulphates in African inland waters. Eden T., Macfadyen W. A.), Nature, 1953, **172**, № 4378, 595 (англ.)

6652. Круговорот фосфора в заливе Токио. Матида (On the cycle of phsophorus in Tokyo bay. Matida Yoshihiro), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1955, **20**, № 9, 793—796 (англ.)

На основе наблюдений на 4 станциях в заливе Токио от мая 1947 до мая 1948 г. произведены вычисления содержания P в фитопланктоне и зоопланктоне. Содержание (в *мг/м*³) P в фитопланктоне колеблется в пределах 0,07—3,80, в зоопланктоне в пределах 0,00—1,14, фосфатного фосфора от аналитич. нуля до 31,3 и P в органич. в-вах в пределах 38,2—69,4. Максимум содержания фосфатного P наблюдается осенью, а максимум содержания P в фитопланктоне—весной. По изменению содержания P видно резкое увеличение фитопланктона весной. Летом, вследствие высокой т-ры, регенерация фосфатов значительно усиливается, но вследствие стратификации водн. слоя большая часть регенерированных фосфатов остается у дна. Осенью и зимой вследствие усиления вертикальной циркуляции фосфаты поднимаются от дна кверху. Даны ур-ния для подсчета фосфора, потребленного зоопланктоном, посредством которого доказывается, что часть фосфора органич. в-ва может быть потреблена зоопланктоном, и ур-ние соотношения между фитопланктоном и содержанием фосфатного P в воде. К. И.

6653. Гигиено-химические анализы с помощью полярографии. I. Определение соединений серы в минеральных источниках. Мацумото, Сибаяма (ポーラログラフィーの衛生化學への試み. 第1報. 温泉水中硫黄化合體の定量について. 松本和夫, 柴山正彦), 藥學雜誌. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 6, 656—658 (япон.; резюме англ.)

Применяя полярографию, авторы определяли в минеральных водах SO^{2}_{4}, H_2S и прочие (в основном $S_2O_3^{2-}$) соединения серы. В. К.

6654. Микрометод определения органического углерода в озерной воде. Фошблад (Eine Mikromethode zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Seewasser. Forsblad Ingemar) Microchim. acta, 1955, № 1, 176—186 (нем.; резюме англ., франц.)

Необходимое предварительное концентрирование испытуемой воды производится в спец. колбе в вакууме при низкой т-ре. Для удаления карбонатов и Cl к пробе прибавляется H_3PO_4: при содержании Cl 9 *мг/л* и щелочности 1,8 *мг-экв/л* на 200 *мл* пробы достаточно прибавить 1 *мл* конц. H_3PO_4, а при содержании Cl 600 *мг/л* —6 *мл*. Весь процесс выпаривания, окисления и титрования производится в закрытой системе, наполненной воздухом, лишенным CO_2. Испытуемая вода со смесью H_3PO_4 автоматически подается в выпаривательную колбу. К остатку от выпаривания прибавляется 10 *мл* окислительной смеси, состоящий из 1,5 *г* KJO_3, 15 *г* CrO_3, 30 *г* P_2O_5, 130 *мл* конц. H_2SO_4 и 25 *мл* 90%-ной H_3PO_4. Сжигание органич. в-ва производится кипячением 10 мин. при слабом токе воздуха, лишенного CO_2. Выделяющийся при сжигании органич. в-ва, CO_2 поглощается 0,025 *М* р-ром Ba $(OH)_2$, избыток которого оттитровывается 0,05 *М* р-ром HCl. Для каждой новой окислительной смеси делается слепой опыт. Результаты вычисляются по ф-ле: C *мг/л*=(*мл* HCl — слепой опыт) (моль HCl·12·1000)/2·*мл* пробы; при содержании в пробе 2 *мг* органич. в-ва точность метода 1%, анализ занимает 1¹/₄ часа. Общее кол-во органич. C на различных глубинах (0—20 *м*) озера Эркен (Швеция) менялось в летнее время (июль-август) от 9,7 до 11,1 *мг/л* C и только в особых случаях достигала 12,6—15,5 *мг/л* C. Содержание растворенного органич. C менялось от 8,7 до 10,5 *мг/л* C и взвешенного от 0,0 до 2,4 *мг/л* C. К. И.

6655. Применение трилона Б для определения железа в природных водах. Башкирцева А. А., Якимец Е. М., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 5, 533—535

Fe^{3+} дает наиболее прочный комплекс с трилоном Б при pH 1,5—4. Сопоставление констант неустойчивости показывает, что роданистый комплекс будет разрушаться трилоном Б. Для определения отбирают 3 пробы воды (ПВ) по 100 *мл*; в одной из них определяют щелочность или кислотность (так как определение Fe выполняется в узких границах значений pH), в две другие добавляют 0,1 н. к-ты или щелочи (кол-во, пошедшее на титрование первой ПВ) и по 4 *мл* 1 н. H_2SO_4. Вторую ПВ нагревают до кипения и окисляют Fe 0,01 н. $KMnO_4$ до яркорозовой окраски (или персульфатом), затем охлаждают до 50° (при содержании более 1 *мг/л*) или 60° (Fe менее 1 *мг/л*), добавляют в качестве индикатора 5 *мл* 40%-ного р-ра роданида аммония и титруют трилоном Б до исчезновения розовой окраски роданида Fe. При больших конц-иях Fe определение повторяют на третьей ПВ, оставив вторую свидетелем (перетитровав ее 2—3 каплями трилона Б). 0,1 н. трилон Б имеет титр по Fe 2,793 *мг/мл*. При большом содержании в ПВ органич. в-в необходимо их разрушить. Ионы Al, Mn, Ca, Mg, Cl, SO_4, P не мешают определению Fe; ионы Cu мешают при конц-иях выше 2 *мг/л*, Zn—выше 60 *мг/л*. Пределы определения содержания Fe 0,1—200 *мг/л*; нормальность применяемого р-ра трилона Б от 0,0035 до 0,05. Как индикаторы исследованы также салициловая и сульфосалициловая к-ты (оказавшиеся наиболее удобными), ацетилацетон, хромотроповая кислота, тайрон. Указанные индикаторы при pH 1,4—1,6 менее чувствительны, чем роданид аммония. М. Г.

6656. Применение ионитов для определения общей минерализации вод. Крюков П. А., Проценко Г. П. В сб.: Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955, 56—61

Ионообменная колонка с 3 *г* катионита СБС или СБСР в H-форме закрепляется в спец. штативе с двумя стойками. К нижнему концу колонки присоединяется хлорвиниловая трубочка, укрепленная другим концом в виде сифона в зажиме, поднимая или опуская который можно регулировать скорость фильтрации. Объем воды, содержащий 0,01—0,5 *мг-экв* Cl+SO_4, пропускают со скоростью 0,4 *мл/мин* через колонку, которую затем промывают 50 *мл* дистилл. воды со скоростью 2,5 *мл/мин*. Полученный р-р кипятят для удаления CO_2, охлаждают и титруют р-ром буры со смешанным индикатором метиленовый голубой — метиловый красный. Через одну колонку можно пропустить без регенерации 30 проб воды по 1 *мл* с конц-ией 100 *мг-экв/л*. Регенерацию производят 60 *мл* 10%-ного р-ра HCl со скоростью 2 *мл/мин*. К-ту вымывают 300 *мл* дистилл. воды с той же скоростью. Ошибка определения <1%. П. К.

6657. Оксалатный ацидиметрический метод определения кальция. Крюков П. А. В сб.: Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955, 31—33

В центрифужную пробирку с плоским дном из тугоплавкого стекла наливают 2 *мл* испытуемой воды, прибавляют 1 каплю HCl (1 : 1), 2 капли метилового красного, нагревают на водяной бане, добавляют 0,5 *мл* 4%-ного р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ и NH_4OH 2,5%-ного р-ра до желтой окраски. После часового стояния при комнатной т-ре центрифугируют, промывают осадок 2 раза 0,5%-ным р-ром $(NH_4)_2C_2O_4$, сушат и прокаливают 1 час при 475—525°. После остывания растворяют осадок в 0,1 или 0,01 н. HCl и оттитровывают избыток р-ром буры с метиловым красным. П К.

6658. Методы определения бора в природных водах. Коновалов Г. С. В сб.: Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955, 72—79

Исследуемую воду (100 *мл*) подкисляют HCl, добавляют 4 капли метилового красного и через р-р продувают 10 мин. воздух, очищенный от CO_2; добавляют 1 *мл* 0,05%-ного р-ра бромтимолового синего и доводят р-ром NaOH pH до 7,6, сравнивая со стандартным р-ром. Добавляют 10 *мл* 15%-ного р-ра маннита, встряхивают 20 сек. и переливают в присоединенный к колбе спец. колориметрич. цилиндр. Окраску сравнивают со шкалой буферных р-ров, соответствующих определенным конц-иям B. Изменение pH на 0,05 соответствует 30 γ/*л* B. Метод применим в полевых условиях. В качестве лабор. методов предлагаются: а) титрование метаборной к-ты р-ром $Ba(OH)_2$ и б) колориметрич. определение с хинализарином. П. К.

6659. Определение концентрации ионов SO_4^{2-} трилонометрическим методом. Крюков П. А., Номикос Л. И. В сб.: Современные методы химического анализа природной воды, М., Изд-во АН СССР, 1955, 47—51

Исследуемую воду (25 *мл*) подкисляют 3—4 каплями конц. HCl, кипятят несколько минут и добавляют титрованный р-р $BaCl_2$ в избытке, превышающем ожидаемую конц-ию SO_4^{2-} на 50—100%. Осадок отфильтровывают (если конц-ия $SO_4^{2-} > 5$ *мг-экв/л*), промывают 4—5 раз горячей дистилл. водой, к фильтрату прибавляют титрованный р-р $MgCl_2$ в таком кол-ве, чтобы конц-ия Mg^{2+} превышала избыточную конц-ию Ba^{2+} ~ в 2 раза, разбавляют до 100 *мл*, добавляют 10 *мл* буферного р-ра и 20 капель р-ра кислотного хром синечерного и титруют р-ром трилона Б до голубой окраски. Ошибка не превышает 2% при конц-ии $SO_4 > 1$ *мг-экв/л*. См. также РЖХим, 1954, 36405; 1955, 29198. П. К.

6660. Трилонометрическое определение суммы кальция и магния. Крюков П. А., Цыба Н. П. В сб.: Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955, 19—24

Для определения суммарной конц-ии Ca^{2+} и Mg^{2+} титрованием р-ром трилона Б(I) применен индикатор кислотный хром сине-черный (АТ6Б). К 50 *мл* воды прибавляют 5 *мл* буферного р-ра (2 *г* NH_4Cl и 100 *мл* 25%-ного аммиака доводят дистилл. водой до 1 *л*), 10 капель р-ра индикатора (0,2 *г* АТ6Б растворяют в 10 *мл* буферного р-ра и разбавляют спиртом до 100 *мл*) и титруют I до чистоголубой окраски. Для предварительного отделения Fe^{2+} и Mn^{2+} к 100 *мл* воды прибавляют 3 *г* NH_4Cl, нейтрализуют NH_4OH (1 : 1) с метиловым красным и прибавляют еще 3—4 капли аммиака. Нагревают до 80°, добавляют 0,1 н. $KMnO_4$ до розовой окраски, затем 1—2 *мл* этилового спирта и выдерживают 10—15 мин. при 80° до коагуляции осадка. Отфильтровывают, промывают горячей водой, прибавляют индикатор, подщелачивают NH_4OH до винно-красной окраски и титруют I, как описано выше. П. К.

6661. Потенциометрическое определение ионов хлора. Крюков П. А. В сб.: Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955, 40—43

См. РЖХим, 1955, 26044. П. К.

6662. Измерение величины pH со стеклянным электродом. Крюков П. А. В сб.: Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955, 7—13

См. РЖХим, 1955, 11812. П. К.

6663 К. Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. I. Лазаренко Е. К. (отв. ред.). Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1954, 200 стр., 9 р. 30 к.

6664 К. Методы определения коллоидно-дисперсных минералов. Седлецкий И. Д., Киев. Изд-во Киевск. ун-та, 1955, 156 стр. с илл., 5 р. 30 к.

6665 К. Формирование химического состава поверхностных вод степной и лесостепной зон Европейской территории СССР. Воронков П. П. Л., Гидрометеоиздат, 1955, 352 стр., 19 р. 85 к.

См. также: Применение меченых атомов 6339, 6340. Структура и состав воды, минералов, пород 6192, 6200—6207, 6268, 6271. Анализ минералов, руд, почв, природных вод 6540, 7056, 7061, 7063, 7068, 7069, 7078, 7094, 7133, 7139, 7140, 7151—7153. Распределение элементов в природн. объектах 6584. Др. вопр. 5977—5979

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

6666. Реакции замещения у атомов, стоящих в голове моста поликарбоциклических систем. Аплквист, Робертс (Displacement reactions at bridgeheads of bridged polycarbocyclic systems. Applequist Douglas E., Roberts John D.), Chem. Revs., 1954, 54, № 6, 1065—1089 (англ.)

Подробный обзор. Библ. 77 назв. Л. М.

6667. Исследования симметрии циклических углеводородов. V. Взаимная равноценность пери-положений в молекуле нафталина. Сушко, Барц (Studia nad symetrią węglowodorów pierścieniowych. V. Wzajemna równocenno ć położeń *peri* cząsteczki naftalenu. Suszko Jerzy, Bartz Jan), Roczn. chem., 1955, 29, № 2-3, 483—494 (польск.; резюме нем., русс., англ.)

С целью проверки равноценности положений 1,8 в молекуле нафталина синтезированы 1,8-$C_{10}H_6(SCH_2COOH)_2$ (I), 1,8-$C_{10}H_6(SCH(CH_3)COOH)_2$ (II), 1,8-$C_{10}H_6(SCH(C_2H_5)COOH)_2$ (III) и 1,8-$C_{10}H_6(SOCH_2COOH)_2$ (IV). IV получен в виде рацемата и *мезо*-соединения, что подтверждает равноценность пери-положений $C_{10}H_8$ и существование плоскости симметрии проходящей через положения 9,10. Диазотированный 1,8-$NH_2C_{10}H_6SO_2H$ обрабатывают Na_2S_2 и S в 100 *мл* воды (15—20°), через 10—20 час. высаливают (NaCl) дисульфид *бис*-(1-нафтил-8-сульфокислоты) (V). При взаимодействии 1 ч. Na-соли V с 2 ч смеси $PCl_5 + POCl_3$ (1 : 1) при ~20° получают дисульфид *бис*-(1-нафтил-8-сульфиновой к-ты) (VI), т. пл. 144° (из бзл. или CCl_4). VI можно получить также окислением 1,8-$C_{10}H_6S_2$ в лед. CH_3COOH (VII) 75%-ной H_2O_2. Взвесь 10 *г* VI в 100 *мл* спирта и 40 *г* Zn-пыли кипятят 2 часа со 150 *мл* 25%-ной HCl, осадок обрабатывают 150 *мл* кипящего спирта, фильтруют, к фильтрату добавляют 100 *мл* 20%-ного KOH и 15 *г* $Na_2S_2O_4$, нагревают 1 час, после охлаждения добавляют эквивалентное кол-во щел. р-ра $CH_2ClCOOK$ (VIII), кипятят, через несколько часов осторожно подкисляют минер. к-той; выход I 70%, т. пл. 177° (из VII или воды). Аналогично, применяя вместо VIII щел. р-ры 20 *г* $CH_3CHBrCOOH$ (IX) и соответственно 20 *г* $C_2H_5CHBrCOOH$

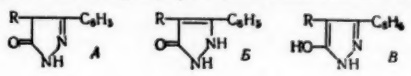
(перед подкислением отгоняют спирт), получают II, выход 53 %, т. пл. 138° (из воды) и III, выход 46%, т. пл. 144° (из 20%-ного сп.). II получают также нагреванием взвеси 4 *г* 1,8-$C_{10}H_6S_2$ в спирте с 30 *мл* 10%-ного NaOH и 4,4 *г* глюкозы и добавлением щел. р-ра 8 *г* IX после появления желтой окраски, выход II 55%. II и III не удалось разделить на оптич. изомеры. При окислении 3 *г* I 30%-ной H_2O_2 получают 2 *г* *мезо*-IV, т. пл. 218° (разл., из сп., затем из воды), фильтрат упаривают в вакууме до небольшого объема, отфильтровывают DL-IV, выход неочищ. ~1 *г*, т. пл. 236° (разл., из сп.). DL-IV с бруцином дает бруциновую соль (БС) (+)-IV, выход 1,5 *г*, т. пл. (172° разл.), $[\alpha]_D^{20}$ + 149° (*с* 0.188; хлф.), из фильтрата выделяют БС (—)-IV, т. пл. 181—182° (разл., из воды), $[\alpha]_D^{20}$ — 163° (*с* 0,193; хлф.). DL-IV со стрихнином дает стрихниновую соль (СС) (—)-IV, т. пл. 182° (разл., из воды), $[\alpha]_D^{20}$ — 195° (*с* 0,262, хлф.); при упаривании фильтрата получают СС (+)-IV, т. пл. 167° (разл., из воды), $[\alpha]_D^{20}$ + 165° (*с* 0,2; хлф.). Из БС и СС выделяют (+)-IV, т. пл. 236° (разл.), $[\alpha]_D^{20}$ + 633° (*с* 0,15), и (—)-IV, т. пл. 236° (разл.), $[\alpha]_D^{20}$ — 628° (*с* 0,14, сп.); БС *мезо*-IV, т. пл. 164° (разл.), $[\alpha]_D^{20}$ — 16,2° (*с* 0,186; хлф.); СС *мезо*-IV, т. пл. 174°, $[\alpha]_D^{20}$ — 5,8° (*с* 0,342, хлф.); выделенная из этих солей к-та оптически не деятельна. VI восстанавливают до 1,8-$C_{10}H_6(SH)_2$, растворяют в спирте, добавляют щел. р-р 1,5 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3Cl$ в спирте, через 1 час отфильтровывают 1,8-$C_{10}H_6[SC_6H_3(NO_2)_2]_2$, т. пл. 38—40° (из разб. сп.). 7 *г* I и 11 *мл* $SOCl_2$ нагревают 1,5 часа при 50°, удаляют избыток $SOCl_2$ (вакуум, КОН), остаток трижды извлекают порциями по 180 *мл* лигроина получают дихлорангидрид I, выход 75%, т. пл. 96° (из лигроина). Взвесь 3 *г* II в 15 *мл* воды с р-ром 5,5 *г* *п*-бромфенацила в 30 *мл* спирта нагревают 1 час, выход 1,8-$C_{10}H_6[SCH(CH_3)COOCH_2COC_6H_4Br\text{-}4]_2$ 4,5 *г*, т. пл. 134—135° (из 80%-ного сп.). Т. А.

6668. Эфиры карбаминовых кислот. III. Реакции «ацетилен-дикарбаматов». Гейлорд (Carbamates. III. Reactions of «acetylene bis-carbamates». Gaylord Norman G.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 4, 546—548 (англ.)

Исследована структура и реакционная способность продуктов (I) р-ции глиоксаля и этилового эфира карбаминовой к-ты в присутствии конц. HCl (Pouly, Sauter. Ber., 1930, **63**, 2063). В литературе I приписывают две различные структуры: $C_2H_5OCON{=}CHCH{=}NCOOC_2H_5$ (II) и $C_2H_5OCONHC{\equiv}CNHCOOC_2H_5$ (III). По мнению автора, I соответствует структура II, так как в ИК-спектре I нет линий тройной связи. I с бензиловым спиртом (РЖХим, 1955, 40064) образует этанол, $CH{\equiv}CH$, NH_3, бензиловый эфир карбаминовой к-ты (IV) и бензиловый эфир угольной к-ты (V) по схеме: $C_2H_5OCON{=}CHCH{=}NCOOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5OH + HNCO + CH{\equiv}CH$ (1), $HNCO + C_6H_5CH_2OH \rightarrow C_6H_5CH_2OCONH_2$ (2) подтвержденной нагреванием I в смеси с тетралином с образованием $CH{\equiv}CH$ и IV. Предложен цепной механизм р-ции II и бензилового спирта с образованием V. Восстановление I посредством алюмогидрида лития дало $CH_3NCCH_2CH_2NHCH_3$. Продукт р-ции глиоксаля и бензилового эфира карбаминовой к-ты получен в двух формах: 1) растворимой в толуоле (т. пл. 180—185°) и 2) не растворимой в толуоле (т. пл. 275—280°). В их ИК-спектрах отсутствовали линии |≡. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 3833. И. Л.

6669. Синтезы, потенциометрическое титрование и спектры пиразолонов. Ганьон, Буавен, Пакен (Synthesis, potentiometric titrations, and spectra of pyrazolones. Gagnon Paul E., Boivin Jean L., Paquin René J.), Canad. J. Chem., 1953, **31**, № 11, 1025—1039 (англ.)

Измерены спектры поглощения в нейтр. и кислой средах, ИК-спектры поглощения и константы диссоциации 3-фенил-5-пиразолона, 1,3-дифенил-5-пиразолона и их 4-алкилгомологов (R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{13}, C_8H_{15}, C_9H_{17}, $C_{10}H_{21}$), а также $C_6H_5CH_2$). pK_a увеличивается с ростом длины алкильного радикала; в ряду 4-алкил-3-фенил-5-пиразолонов (I) для бензильного гомолога значение pK_a близко к значению для метильного гомолога. У 4-алкил-1,3-дифенил-5-пиразолонов (II) значения pK_a изменяются в пределах 7—8. Введение второго фенильного радикала в кольцо приводит к некоторому усилению кислотных свойств.



А *Б* *В*

Отмечается сходство УФ-спектров поглощения I, причем спектры в нейтр. и кислом р-рах близки, но в кислом р-ре полосы поглощения несколько смещены в коротковолновую сторону. Предполагается, что из 3 возможных таутомерных форм *А*, *Б* и *В* I существуют в таутомерной форме *В*. В соответствии с этим в ИК-спектрах не наблюдается полосы С—О и найдены полосы С—С при 1600 и ОН при ~3300 $см^{-1}$. В ИК-спектрах II наблюдаются полосы С—О и С—N, отсутствует полоса ОН, поэтому авторы приписывают этому ряду соединений структуру типа *А*. Приведены дебаеграммы исследуемых соединений, которые могут быть использованы для аналитич. целей. В. А.

6670. Некоторые таутомерные акридины. Ачесон, Берсталл, Джеффорд, Сансом (Some tautomeric acridines. Acheson R. M., Burstall M. L., Jefford C. W., Sanson B. F.), J. Chem. Soc., 1954, Now., 3742—3746 (англ.)

В связи с противоречивыми литературными данными об амино-иминной таутомерии 8-аминоакридина (I) изучены УФ-спектры поглощения I, 9-имино-10-метилакридана (II), 9-диметиламиноакридина (III), иодида 9-амино-10-метилакридина (IV), акридона (V), 10-метилакридина (VI), 5-метоксиакридина (VII), тиоакридона (VIII), 10-метилтиоакридона и 9-метилтиоакридина в метаноле, этилацетате или циклогексане. Спектры I и II сходны, а спектр III, у которого таутомерия невозможна, сильно отличается от них и похож на спектры 1-, 2-, 3- и 4-аминоакридинов ($\lambda_{макс}$ 3450, 3600А и широкая полоса в области 4000А). Авторы приходят к выводу, что I в значительной степени находится в форме иминоакридина. Обнаружено сходство УФ-спектров IV, VI и II. Сравнением УФ-спектров V, VI и VII и их тиоаналогов показано, что V находится в кето-, а не в енольной форме, а VIII в тиокето-, а не в тиоенольной форме. Сняты ИК-спектры I, II, III. V, VI полосы 6.11, и 6.13 μ у V и VI отнесены к карбонильной группе 3 К.

6671. Некоторые взгляды на зависимость взаимного влияния двух соседних групп от их пространственного положения. Алт, Бартон (Some conformational aspects of neighbouring-group participation, Alt G. H., Barton D. H. R.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4284—4294 (англ.)

На примере стероидных 2,3- и 3,4-дигалогенидов и галоидгидринов исследовалась зависимость взаимного влияния двух соседних заместителей от их пространственного положения. Продуктам р-ции Δ^2-холестена (I) с Br_2 и Cl_2 и Δ^3-холестена (II) с Br_2 придается строение 2β, 3α-дибромхолестана (III), 2β, 3α-дихлорхолестана (IV) и 3α, 4β-дибромхолестана (V) на основании литературных данных (Barton, Miller, J. Amer.

Chem. Soc., 1950, 72, 370, 1066), а также нижеследующих превращений. При нагревании III и V перегруппировываются в более устойчивые диэкваториальные (*Э Э*) *транс*-дибромиды 2α, 3β-дибром-(VI) и 3β, 4α-дибромхолестан (VII); III и V значительно легче дегалогенируются Zn в CH_3COOH, чем V и VII, соответственно («транс—отщепление», РЖХим, 1953, 6363) и дают I и II. Нагревание IV также приводит к изомеризации его в 2α, 3β-дихлорхолестан (*Э Э*) (VIII). Строение IV и VIII подтверждается сравнением значений [α] для пар изомерных дихлоридов и дибромидов, результатами дегалогенирования IV и VIII, а также наблюдением, что пары соответствующих диполюсных (*П П*) и *Э Э*-дихлоридов изоморфны и не дают депрессии т-ры плавления при смешении. Хлорирование I в CH_3COOH приводит к образованию наряду с IV и VIII ацетата 3α-хлорхолестанола-2β (IX), последний при действии щелочи дает 2,3β-окись Δ^2-холестена (X). При раскрытии окисного кольца 2,3β-окиси Δ^2-холестена (XI) (Fürst, Plattner, Helv. chim. acta, 1949, 32, 279) HBr или HCl получены 2-β-бромхолестанол-3α (XII) и 2β-хлорхолестанол-3α (XIII); придаваемое XII и XIII строение основывается на правиле диполярного раскрытия окисей (Barton, Miller, J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 1066) и на окислении этих галоидгидринов в 2β-бромхолестанон-3 (XIV) и 2β-хлорхолестанон-3 (XV). XIV изомеризован на Al_2O_3 в 2α-бромхолестанон-3 (XVI) (РЖХим, 1955, 46007). XV восстановлен Zn до холестанона-3 (XVII). Аналогично, при раскрытии окиси X HBr и HCl, получены 3α-бромхолестанол-2β (XVIII) и 3α-хлорхолестанол-2β (XIX), которые окислены CrO_3 до 3α-бром-(XX) и 3α-хлорхолестанона-2 (XXI); XX и XXI восстановлены до холестанона-2 (XXII). Нижеследующие превращения этих галоидгидринов подтверждают предположение о необходимости копланарности гидроксила и галоида при р-циях замещения. XII и XVIII с HBr в CH_3COOH дают *П П*-дибромид III, в тех же условиях 2α-бромхолестанол-3β (*Э Э*) (XXIII) (см. ссылку выше) дает лишь 3β-ацетат XXIII (XXIV). При р-ции с PBr_5 наблюдается та же закономерность: XII легко дает III, XVII остается неизменным. В случае хлоргидринов эта разница в хим. поведении менее заметна: воздействие HBr в CH_3COOH на XIII, XIX (*П П*) и 2α-хлорхолестанол-3β (XXV) (см. ссылку выше) приводит в основном к образованию соответствующих ацетатов: XIII-3α-ацетата (XXVI); XXV-3β-ацетата (XXVIII). *П П*-галоидгидрины XII, XVIII, XIII и XIX с PCl_5 или $SOCl_2$ реагируют с образованием смеси дигалоидпроизводных с преобладанием изомера, соответствующего замещению гидроксила без изомеризации; *Э Э*-XXIII и XXV с $SOCl_2$ не реагируют вовсе, а с PCl_5 дают сложную смесь продуктов. Строение хлорбромидов (2β-бром-3α-хлор-(XXIX), 2β-хлор-3α-бром-(XXX). 2α-бром-3β-хлор-(XXXI), 2α-хлор-3β-бром-(XXXII)-холестанов) выводится из принципа копланарности, путем сравнения [α], а также из изоморфизма и отсутствия депрессии т-р плавления соответствующих пар *П П* или *Э Э*-дигалогенидов. 9 *г* XV обрабатывают 900 *мг* $NaBH_4$ в спирте при 20° 24 часа, продукт р-ции кипятят в 150 *мл* CH_3COOH в 10 *г* Zn-пыли 1 час; после фильтрования в р-ре петр. эфира через Al_2O_3 и кристаллизации из этилацетата-метанола получают 4,2 *г* I, т. пл. 74—75°, $[\alpha]_D + 66°$ (*с* 1,65). К р-ру 370 *мг* I в 25 *мл* эфир-CH_3COOH (1 : 1) прибавляют 1,13 моля р-ра Br_2 в CH_3COOH (40 *мг*/*мл*) при 20° 2 часа После хроматографирования продукта на Al_2O_3 получают 370 *мл* III т. пл. 123—124° (из этилацетата-метанола), $[\alpha]_D + 76°$ (*с* 2,17), и 37 *мг* VI, т. пл. 144—145° $[\alpha]_D - 30°$ (*с* 1,69). Нагревают 500 *мг* III в атмосфере N_2 при 185° 20 мин., получают VI, выход 400 *мг*. Р-р 140 *мг* VI в CH_3COOH и 1 *г* Zn-пыли нагревают при 100° 1 час, получают 68 *мг* I. К р-ру 370 *мг* I в 10 *мл* CCl_4 прибавляют 1,1 моля р-ра Cl_2 в CCl_4 (36 *мг*/*мл*) при 20° в течение 20 мин., продукт хроматографируют на Al_2O_3, получают 240 *мг* IV, т. пл. 108—112° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]_D + 63°$ (*с* 1,90), и 91 *мг* VIII, т. пл. 150—152° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D - 7°$ (*с* 1,76). 185 *мг* V в 5 *мл* CCl_4-CH_3COOH (1 : 3) хлорируют, как указано выше, до поглощения 1,5 моля Cl_2. Хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 22 *мг* IV, 22 *мг* VIII и 130 *мг* IX, т. пл. 124—126° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 63°$ (*с* 2,16). К кипящему р-ру 40 *мг* VIII в 5 *мл* CH_3COOH добавляют 200 *мг* Zn-пыли в течение 1,5 часа, получают 22 *мг* I. К нагретому до 100° р-ру 100 *мг* IV в 10 *мл* CH_3COOH добавляют 1 *г* Zn-пыли в течение 1,5 часа, получают 70 *мг* I. 50 *мг* IX и 7 *мл* 4%-ного KOH в *н*-C_3H_7OH нагревают при 55—60° 1 час, получают X, т. пл. 89—91° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D + 55°$ (*с* 1,88). 500 *мг* XI в 30 *мл* $CHCl_3$ и 10 *мл* 50%-ной HBr встряхивают 7 мин., обрабатывают обычным образом, получают XII, т. пл. 115—118° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D + 44°$ (*с* 1,49). XII-ацетат (пиридин-$(CH_3CO)_2O$ при 20°), т. пл. 120—122° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]_D + 71°$ (*с* 2,13). 132 *мг* XII в 12 *мг* CH_3COOH окисляют 23 *мг* CrO_3 в воде при 20° в течение 12 час., полученный неочищ. XIV (т. пл. 104—106°, $[\alpha]_D + 110°$, *с* 1,05) растворяют в бнз. и фильтруют через Al_2O_3, получают XVI. 100 *мг* XII в 2 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 3 *мл* 50%-ной HBr в CH_3COOH и оставляют на 4 дня при 20°, получают 74 *мг* III, из XVIII в этих условиях получен также III. Аналогичная обработка XII при 100° 4 часа дает VI, выход 70%. 200 *мг* XII и 200 *мг* PBr_5 в 20 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час, добавляют 10 *мл* воды, кипятят еще 15 мин., получают 156 *мг* III. Нагревают 200 *мл* XII, 200 *мл* PCl_5 в 20 *мл* C_6H_6 30 мин. Продукт хроматографируют на Al_2O_3, получают 142 *мг* XXVIII, т. пл. 130—132° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]_D + 66°$ (*с* 2,90), и 42 *мг* XXXI, т. пл. 150—152° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D - 16°$ (*с* 2,12). Оставляют 200 *мг* XII в 1 *мл* $SOCl_2$ на 24 часа при 20°, получают 125 *мг* XXVIII и 47 *мг* XXXI. 50 *мг* XXVIII нагревают при 210—220° в атмосфере N_2 2 часа, получают XXXI. XXIII обрабатывают HBr, как указано выше, при 20° и 100°, получают XXIV, выход 47% и 54% соответственно, т. пл. 108—111°, $[\alpha]_D - 8°$ (*с* 2,45). Пропускают HCl (газ) в р-р 1 *г* XI в 15 *мл* $CHCl_3$ 5 мин. при 20°, получают XIII, т. пл. 118—120° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D + 39°$ (*с* 1,84). В тех же условиях из X получают XIX, т. пл. 109—111° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D + 53°$ (*с* 2,34). Ацетилируют XIII или XIX $(CH_3CO)_2O$ в пиридине 12 час. при 20°, получают XXVI, т. пл. 128—130° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]_D + 68°$ (*с* 2,04), или IX — соответственно. IX получено также при действии HBr и CH_3COOH на XIX. Окисляют XIII CrO_3, как указано выше, получают XV, т. пл. 118—120° (из ацетон-CH_3OH), $[\alpha]_D + 124°$ (*с* 2,02). Кипятят XV, Zn-пыль в CH_3COOH 14 час., получают XVII. Обрабатывают XIII 50%-ной HBr при 20°, получают XXVI, выход 70%. 200 *мг* XIII или XIX нагревают с PCl_5, как ранее указано, продукт р-ции адсорбируют на Al_2O_3 и вымывают петр. эфиром. Получают в первом случае 129 *мг* IV и 35 *мг* VIII, или 150 *мг* IV и 12 *мг* VIII — во втором случае. Из XVIII в тех же условиях получают XXIX, выход 77%, т. пл. 90—92° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]_D + 62°$ (*с* 1,89), и XXX, выход 8%, т. пл. 134—136° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D - 17°$ (*с* 2,34). XXIX и XXX получены также из XVIII и $SOCl_2$ с выходами 72% и 7% соответственно. Нагревают XXIX

при 200—210° 3 часа, получают XXX. XXV в CH_3COOH и 50% нач HBr в вышеописанных условиях образуют XXVII, выход 80%, т. пл. 122—124°. Обрабатывают 2 *г* XXIII в смеси эфира и C_3H_7OH (10 и 25 *мл*) 100 *мл* 4%-ного KOH в *н*-C_3H_7OH при 55—60° 1,5 часа; получают 1 *г* X, последний обрабатывают HBr как обычно, получают XVIII, т. пл. 133—135° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 62° (*с* 2,22), XVIII — ацетат, т. пл. 124—126° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 72°. Окисляют XVIII CrO_3, получают XX, т. пл. 151—153° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 184° (*с* 2,38). Кипятят XX с Zn-пылью в CH_3COOH 4 часа, получают XXII. Аналогично, при окислении XIX получают XXI, т. пл. 162—164° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 160° (*с* 2,40), последний при кипячении 14 час. с Zn в CH_3COOH дал XXII. Бромируют 185 *мг* II в 2 *мл* CCl_4. За 1 час поглощается 1,15 моля Br_2; после обычной обработки получают 210 *мг* V, т. пл. 124—126° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 5° (*с* 2,36), и 6 *мг* VII, т. пл. 171—173° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 36° (*с* 2,21). Нагревают V при 180—190° 3 часа, получают VII, последний при кипячении 30 мин. Zn в CH_3COOH легко дает II. Определение [α] проводилось в $CHCl_3$ при 20°. Э. М.

6672. Электрические моменты и конфигурации некоторых *цис-транс*-изомеров. Роджерс, Кристол (The electric moments and configurations of some *cis-trans*-isomers. Rogers Max T., Cristol Stanley J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 764—765 (англ.)

Измерены в бензоле при 25° и вычислены по методу Хальверстадта — Кумлера дипольные моменты (μ) 11,12-дихлор-9,10-дигидро-9,10-этаноантрацена: *цис*-(I), т. пл. 203—204°, (3,16 *D*), и *транс*- (II), т. пл. 113,6—114° (2,17 *D*), диацетата-1,5-дихлор-9.10-дигидро-9,10-антрадиола, *цис*- т. пл. 246° (1,48 *D*) диацетата, *транс*- т. пл. 265° (1, 20 *D*), 1,2-дихлорацена фтена, *цис*-т. пл. 113—114° (2,97 *D*), *транс*- т. пл. 67—68° (2,04 *D*), 1, 8, 10-трихлорантрацена, т. пл. 191° (1,62 *D*), *транс*-1,2-дибромацена фтена, т. пл. 124—125° (1,63 *D*). Отнесение указанных соединений к *цис*- и *транс* изомерам произведено на основании расчета дипольных моментов, результаты которого (для I 3,77 *D*, для II 1,89 *D*) хорошо согласуются с найденными опытными данными. Это отнесение согласуется с отнесением, основанным на правиле Альдера, понижение момента *цис*-изомера по сравнению с вычисленным обусловлено ортоэффектом. В расчете принято значение 2,02 *D* для момента связи C—Cl и тетраэдрич. углы для связей мостиковых атомов С. Точность значений измеренных дипольных моментов ± 0,12 *D*. А. З.

6673. Рекомбинация некоторых диарил-2-тиенилметилов. Чжу Дин-ли, Уэйсман (The association of some diaryl-2-thienylmethyls. Li Chu Ting, Weismann Theodore J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2189—2190 (англ.)

Исследована магнитная восприимчивость 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-ди-2-тиенилэтана (I), который, согласно литературным данным (Minnis W., J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 2143). распадается по связи C—C с образованием двух радикалов дифенил-2-тиенилметила. Препарат был получен восстановлением дифенил-2-тиенилхлорметана в бензольном р-ре амальгамой серебра. Полученный р-р, окрашенный в красный цвет, оказался диамагнитным. При стоянии из него выделился розовый осадок (т. пл. 114°), спектр и элементарный анализ которого, равно как и хим. поведение, позволили отождествить его с I. Красный цвет р-ра обусловлен, вероятно, образованием катиона дифенил-2-тиенилметила. Диамагнитным оказался и 1.2-дифенил-1,2-ди-α-нафтил-1,2-ди-2-тиенилэтан, аналогич. образом полученный из фенил-α-нафтил-2-тиенилхлорметана. В. А.

6674. Диссоциация кислот со стерическими препятствиями Хаммонд, Хогл (The dissociation of sterically hindered acids. Hammond George S., Hogle Donald H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 338—340 (англ.)

С целью установления влияния стерич. фактора были измерены потенциометрич. методом при 40° константы диссоциации *K* следующих производных уксусной к-ты (I), растворенных в смеси равных объемов H_2O и CH_3OH: метилнеопентил-, метил-*трет*-бутил-, этил-*трет*-бутил, диизопропил-, триэтил, -диметилнеопентил-, диэтилнеопентил-, диметил-*трет*-бутил- и метил-*трет*-бутилнеопентил (II). Введение вблизи карбоксила групп, имеющих большой объем, вызывает уменьшение *K*. Значения *K* убывают в указанной последовательности, причем у II *K* в 25 раз меньше, чем у I. Авторы считают, что эффект вызван затруднением сольватации иона, а не сжатием протона кислоты. В свою очередь, уменьшение сольватации приписывается понижению эффективной диэлектрич. постоянной вблизи отрицательной карбоксильной группы, что должно повысить свободную энергию электростатич. взаимодействия. Одновременно затрудняется образование водородной связи между молекулами р-рителя и кислородом карбоксильной группы вследствие его экранирования. Обсуждаются опубликов. работы о влиянии стерич. фактора на силу некоторых к-т и оснований. А. Ш.

6675. Относительные значения p*K* производных α-нафтола. Рамэ (Relatieve pK-waarden van a-naphtol-deriwaten. Ramaix), Ind. chim. belge, 1953, **18**, № 6, 587—590 (фламанд.)

Измерены константы кислотности производных α-нафтола (I) в водн. спирте и найдены значения p*K*: I 11,4; 2-ацетил-I 10,9; 4-хлор-I 10,7; 1-окси-2-нафтальдоксим 10,55; 1-окси-4-нафтальдоксим (II) 10,25; диметиламид 1-окси-2-нафтойной к-ты (III) 10,1; 2-хлор-I 9,9; 4-ацетил-I 9,6; амид 1-окси-2-нафтойной к-ты (IV) 9,5; 4-циано I 9,1; 2-формил I 8,85; 4-формил-I 8,75; анилид 1-окси-2-нафтойной к-ты 8,2; 2-циано-I 7,8; *п*-нитранили 1-окси-2-нафтойной к-ты 7.3; хлорацетамид 1-о си-2-нафтойной к-ты (V) 6,6; бензолсульфамид 1-окси-2-нафтойной к-ты (VI) 4,0. Найденные значения обсуждаются с точки зрения индуктивного и резонансного эффектов и образования внутримолекулярной водородной связи. II получен из 20,4 *г* 1-окси-2-нафтальдегида в 240 *мл* 50%-ного спирта обработкой 25,8 *г* безводн. Na_2CO_3 и затем 16,8 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ (40°); выход II 50%, т. пл. 151—152°. Для получения III 12 *г* фенилового эфира 1-окси-2-нафтойной к-ты (VIII) в 100 *мл* 25%-ного спирт. р-ра $NH(CH_3)_2$ нагревают при 170°; выход III 20,5%, т. пл. 108—110° (из петр. эф.). IV получен из VIII и спирт. NH_3; выход 42,5%, т. пл. 188—190° (из сп.-бзл.). V получен нагреванием IV с хлорацетилхлоридом; выход 51%, т. пл. 207—208°. VI получен нагреванием в вакууме VII бензолсульфамидом при 200—210°: выход 40%, т. пл. 234—237° (из водн. CH_3OH). М. Д.

6676. Дуольный эффект. II. Константы диссоциации дуролкарбоновой кислоты и некоторых родственных ему соединений. Крофорд, Мейгилл (The durene effect. Part II. The dissociation constants of durene carboxylic and some related acids. Crawford Malcolm, Magill J. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 5, 704—708 (англ.)

Спектроскопическим методом определена константа диссоциации дуролкарбоновой (I), 2-метил-1-нафтойной (II), и 2,3-диметил-1-нафтойной (III) к-т [на первом месте $K_a \cdot 10^5$, далее длины волн в изозбестич. точках в *мμ*]: I 37; 237; II 78; 234; 298; III 47; 237,5; 264: 301,5. Полученные результаты сравниваются с литературными данными по другим ароматич. карбоновым к-там.

Против ожидания, K_a для I и III оказываются ниже K_a соответственно для 2,6-диметилбензойной к-ты и II. Наблюдаемый факт авторы объясняют специфич. эффектом, названным ими дурольным (см. предыдущее сообщение РЖХим, 1954, 21545), заключающимся в дополнительной стабилизации структур Дьюара в бензольном кольце, ведущей к повышению электронной плотности у атомов 1 и 4 и, следовательно, к уменьшению K_a соответствующих к-т. В. А.

6677. Растворимость некоторых солей 2, 3, 5-трифенилтетразола. Уэйнер (Solubilities of some 2, 3, 5-triphenyltetrazolium salts. Weiner Samuel), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5814—5815 (англ.)

Изучались физ. свойства солей 2, 3, 5-трифенилтетразола. Получены следующие данные (перечисляются соль, растворимость в *г/л* при 25°, растворимость в *моль/л* при 25°, т. пл. °С (испр.)): иодгидрат, 1,308±±0,004, (3,07±0,01)·10^{-3}, 228—229 (разл.); пикрат, 1,037±0,002, (7,0±0,4)·10^{-5}, 193—194 (из толуола); триодгидрат, 1,0273±0,0007, (40±1)·10^{-6},—; бихромат, 1,626±0,004, (7,69±0,05)·10^{-4}, 218—219 (разл.); перхлорат, 1,307±0,001, (7,71±0,02)·10^{-4}, 269—270; тиоцианат, 1,51±0,01 (4,22±0,02)·10^{-3}, 174—174,5; перманганат, не растворим в воде, взрывается при 135°; феррицианид, очень слабо растворим в горячей воде, взрывается при 228°. А. Ш.

6678. Исследование ненасыщенных аминов. X. Никотиновый эффект солей *цис-* и *транс*-этиленовых четвертичных аммониевых оснований. Жакоб, Маршак, Оломуцкий, Эпштейн (Recherches sur les composés aminés non saturés. X. Propriétés nicotiniques excitantes de sels d'ammonium quaternaires éthyléniques, *cis* et *trans*. Jacob Joseph, Marszak Israël, Olomucki Martin, Epsztein Roland), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 2, 290—292 (франц.)

Исследован никотиновый эффект (НЭ), проявляемый *цис-* и *транс*-изомерами четвертичных аммониевых солей с этиленовой связью: иодистого бутен-2-ил-1-триметиламмония (I), иодистого пентен-2-ил-1-триметиламмония (II), иодистого гексен-2-ил-1-триметиламмония (III), иодистого гептен-2-ил-1-триметиламмония (IV), иодистого октен-2-ил-1-триметиламмония, *цис-*, т. пл. 148°, *транс-*, т. пл. 186° (V), иодистого пентен-3-ил-1-триметиламмония (VI), иодистого гексен-3-ил-1-триметиламмония (VII). (Получение I—IV и VI—VII см. сообщение IX, РЖХим, 1955, 45809). Как оказалось, *цис*-соединения, за исключением IV, менее активны, чем *транс*-соединения. Соли I—V менее активны, чем соли VI—VII той же конфигурации. НЭ сильнее всего выражен у соединений, имеющих в цепи шесть атомов С. Ненасыщ. соединения, за исключением IV, оказались менее активными, чем соответствующие насыщенные. Введение — CH = CH -группы в аммониевое соединение повышает НЭ, если общее число атомов С в цепи остается меньшим 6 или становится равным 6, в противном случае имеет место обратная закономерность, что, повидимому, связано с изменением пространственной конфигурации молекулы при введении кратной связи. Установлено, что влияние двойной связи на НЭ аналогично влиянию тройной связи и что НЭ четвертичных аммониевых солей с кратной связью не изменяется параллельно величине парасимпатомиметической активности. Л. К.

6679. Исследование строения ненасыщенных аминов. XI. Парасимпатомиметические и никотиноподобные свойства простых эфиров производных ацетилена, содержащих четвертичную аммониевую группировку. Жакоб, Маршак, Грук, Гермон (Recherches sur les composés aminés non saturés. XI. Propriétés parasympathomimétiques et nicotiniques d'éthers acétyléniques à fonction ammonium quaternaire. Jacob Joseph, Marszak Israël, Cruck Simone, m-lle, Guermont Jean-Pierre), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 22, 1551—1553 (франц.)

Изучалось и сравнивалось парасимпатомиметическое (ПД) и никотиноподобное действие (НД) ацетиленовых производных: $RO(CH_2)_nC{\equiv}CCH_2N(CH_3)_3J$ (I) и соответствующих насыщ. эфиров. Изучены следующие I: при $n = 1$ (тип α) R = CH_3 (Iа), C_2H_5 (Iб), C_3H_7 (Iв), C_4H_9 (I г); при $n = 2$ (тип β) R = CH_3 (Iд), C_2H_5 (Iе); все I, за исключением Iг, обладают четким ПД, в то время как их насыщ. аналоги этими свойствами не обладают; при замене кислорода группой CH_2 активность падает; Iа, Iб более активны, чем соответствующие аминоспирты. Для НД не установлена такая зависимость; у различных соединений НД изменяется по-разному. НД Iб и Iв больше, чем у насыщ. аналогов; Iа и Iд менее активны. Эфир. группировка не усиливает НД, за исключением Iв. I типа α более активны, чем типа β. У соответствующих насыщ. эфиров наблюдалась обратная зависимость. Тройная связь в положении α к группе четвертичного аммония и эфирная функция усиливают ПД, но изменяют НД в обоих направлениях. Положение кислорода по отношению к тройной связи влияет на ПД и НД в противоположных направлениях. По мнению авторов, колебания активностей могут быть объяснены не только пространственными, но и электронными факторами. В. Б.

6680. Активный водород в альдегидах. Кинг (Active hydrogen in aldehydes. King John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 13, 3597—3598 (англ.)

β-Алкокси- и вторичные альдегиды при обычном определении действием на них металлорганич. соединений обнаруживают содержание активного Н, что объясняется возможной енолизацией альдегидов. Это обстоятельство проверено на примерах: изомасляный альдегид (I), 1, 2, 3, 6-тетрагидробензальдегид (II), 2, 3, 6-триметил-1, 2, 3, 6-тетрагидробензальдегид (III), а также содержащие в β-положении к альдегидной группе электронофильную группу, β-метоксипропионовый альдегид (IV) и *н*-$C_4H_9OCH_2CH_2CHO$ (V). Найден % ионизации: для I—14,16; II—7,9; III—9,17; IV—35,36; V—31,34. Таким образом, вторичные альдегиды I, II и III под действием CH_3MgBr подвергаются енолизации, но отношение присоединения к енолизации ~10 : 1, тогда как для IV и V ~ 2 : 1. Вследствие этого определение активного Н данным способом для соединений неизвестного строения не рекомендуется. Т. К.

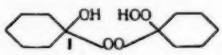
6681. Открытие свободных радикалов в растворе. II. Реакция алкил- и арилгалогенидов с магнием в присутствии изопрена. Хараш, Холтон, Ньюенберг (The detection of free radicals in solution. II. The reaction of alkyl and aryl halides with magnesium in the presence of isoprene. Kharasch M. S., Holton P. G., Nudenberg Walter), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 10, 1600—1607 (англ.)

Показано, что при взаимодействии RX [$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ (I), C_6H_5Br (II), $(CH_3)_2CBr$ (III) $CH_3CHBrC_2H_5$ (IV), $C_6H_5CH_2Br$ (V) и CH_3J (VI)] с Mg в присутствии небольших кол-в изопрена (VII) и эфира получаются димерные продукты $RC_5H_8C_5H_8R$ (VIII). С III, IV и V, кроме VII, образуются также аддукты RC_5H_8R (IX). Авторы считают, что на основании полученных данных (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 34336) нельзя решить вопрос о том, проходит ли р-ция между RX, VII и Mg через стадию образования свободного радикала R·, который затем присоединяется к VII, или же является р-цией, в которой VII присоединяет R· в момент, когда Mg отнимает галоид. Полагают, что существование свободного радикала RC_5H_8· кажется вероятным.

Однако остается неясным, происходит ли образование RC_6H_8R по р-ции: $RC_6H_8\cdot + R\cdot \rightarrow RC_6H_8R$ или в результате согласованного воздействия $RC_6H_8\cdot$ и Mg на RX. На основании анализа продуктов озонолиза димеров и аддуктов авторы считают возможным образование VIII и IX как из радикала $RCH_2\dot{C}(CH_3)=CHCH_2$, так и из радикала $RCH_2\dot{C}(CH_3)CH=CH_2$, причем первая форма составляет 80—85%. К 0,11 *г-атома* Mg в 10 *мл* эфира прибавляют 0,1 моля I в 0,25 моля VII. Для начала р-ции прибавляют 0,4 *г* $CoBr_2$ и 0,5 *мл* 2 н. эфир. р-ра *изо*-C_3H_7MgBr. Осторожно нагревают 5 час., прибавляют 100 *мл* эфира и выливают на лед. Из смеси выделяют ~1,1 *г* I и молекулярной перегонкой (т-ра бани 100°) 4 *г* VIII $R=(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$ в виде бесцветного масла с n_D^{20} 1,4721. К 0,16 *г-атома* Mg в 10 *мл* эфира прибавляют небольшое кол-во II (для начала р-ции), а затем по каплям смесь 47 *г* II *г* и 51 *г* VII. Нагревают еще 5 час., разбавляют 100 *мл* эфира, выливают на 300 *г* порошка Na_2CO_3 и обрабатывают 50 *мл* 5 н. р-ра H_2SO_4. Экстрагируют эфиром и эфир. р-р промывают 20%-ным р-ром Na_2CO_3. Из щел. р-ра выделяют бензойную к-ту (выход 22,3%), а из эфир. р-ра II 37% $C_6H_5\cdot C_6H_5$ 2,6% и VIII ($R=C_6H_5$), выход 24%, n_D^{20} 1,5547. При прибавлении к реакционной смеси 3 мол. % $CoBr_2$ выход VIII 40%. Из 6,1 *г* Mg, 5 *мл* эфира, 45 *г* III и 51 *г* VII (после начала р-ции добавляют еще 10 *мл* VII) получают VIII и IX, $R=(CH_3)_3C$, выход соответственно 31% и 8%. Аналогично, из 6,1 *г* Mg, 5 *мл* эфира, 45 *г* IV и 51 *г* VII (после начала р-ции прибавляют еще 10 *мл* VII) получают VIII и IX, $R=CH_3CH(C_2H_5)$, выход соответственно 47% и 30%. Из 0,2 г-атома Mg, 5 *мл* эфира, 0,25 моля V и 0,625 моля VII (после начала р-ции вводят еще 15 *мл* VII) получают обратно 2 *г* V, $(C_6H_5CH_2)_2$, выход 45%, VIII и IX, $R=C_6H_5CH_2-$, соответственно выход 2,5 *г* n_D^{20} 1,5485, выход 10%, n_D^{20} 1,5472. К 0,2 г-атома Mg в 10 *мл* эфира прибавляют смесь 0,25 моля VI и 0,625 моля VII для начала р-ции вводят сразу небольшое кол-во VI и 10 *мл* VII (и по окончании р-ции нагревают 4 часа). После обычной обработки получают VIII. Перечисленные р-ции проводят в атмосфере сухого N_2. При озонолизе VIII получают $RCOCH_3$ ($R=C_6H_5CH_2$, т. кип. 50°/1 *мм* n_D^{20} 1,5210, семикарбазон, т. пл. 188—190°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 153—154°), RCH_2COCH_3: ($R=(CH_3)_3C-$, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 98—99° (из сп.); $R=CH_3(C_2H_5)C-$, т. кип. 58—60°/42 *мм*, n_D^{20} 1,4082, семикарбазон, т. пл. 125°) и янтарную к-ту. При $R=C_6H_5CH_2$ выделяют также RCH_2COOH, т. пл. 185—187°. Озонолизом IX, $R=CH_3(C_2H_5)C-$, получают RCH_2COCH_3, т. кип. 68—70°/50 *мм*, семикарбазон, т. пл. 125—126° и COOH, т. кип. 97—100°/18 *мм*, анилид, т. пл. 86°. В. Т.

6682. Открытие свободных радикалов в растворе. III. Образование α, ω-дикарбоновых кислот с длинной цепью. Харош, Ньюденберг (Detection of free radicals in solution. III. Formation of long-chain α, ω-dicarboxylic acids. Kharasch M. S., Nudenberg W.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 12, 1921—1925 (англ.)

При смешивании гидроперекиси (I) с водн. р-ром соли Мора (в среде N_2) образуются свободные радикалы (II), переходящие в $\cdot CH_2(CH_2)_4COOH$ (III). III, присоединяясь к бутадиену (IV), образуют $HOOC(CH_2)_6CH=CH(CH_2)_2CH=CH(CH_2)_6COOH$ (V) и $HOOC(CH_2)_6CH(CH=CH_2)CH_2CH=CH(CH_2)_6COOH$ (VI) по схеме: III+IV → $HOOC(CH_2)_6CH=CHCH_2\cdot$ (VII); 2 VII→V + VI. II непосредственно не реагирует с IV с образованием радикала (VIII), так как димера VIII не обнаружено. В р-р мочевины (75 *г* в 150 *мл* бидистиллата), охлажд. до — 10°, вводят 100 *г* IV и 26,4 *г* I (в среде N_2), затем в течение 2 час. р-р 0,2 моля

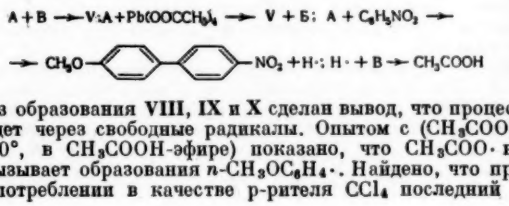


II R = O·
VIII R = $OC_6H_4\cdot$

$Fe(NH_4SO_4)_2\cdot 6H_2O$ в воде (400 *мл*) при сильном перемешивании. Нагреванием удаляют избыток IV, обрабатывают 4 н. HCl, этанолом, эфиром, промывают водой, нейтрализуют 4 н. NaOH, затем подкисляют 4 н. HCl и извлекают эфиром V и VI. Получено 18 *г* (из них 80% V), т. кип. 114—116°. Синтезируют эти же продукты, прибавляя к H_2O_2 (1 моль) циклогексанон (IX) (2 моля), мочевину, IV (в кол-вах, указанных выше), охлаждают до —10° и вводят по каплям соль Мора или суспензию пирофосфата железа. Удобнее получать диметиловый эфир V (X), проводя синтез в метаноле. К 98 *г* циклогексанона прибавляют 50 *г* 34%-ной H_2O_2 при т-ре не выше 40°, смешивают с р-ром 25 *г* конц. H_2SO_4 в 750 *мл* метанола, охлаждают до 0° и вводят 81 *г* IV, затем в течение 2 час. р-р 147 *г* $FeSO_4\cdot 7H_2O$ и 25 *г* конц. H_2SO_4 в 250 *мл* воды при сильном перемешивании, нагревают до 65°, удаляя избыток IV, охлаждают, разбавляют водой (2 *л*) и экстрагируют бензолом (300 *мл*). Отгоняют избыток X. Остаток р-ряют в метаноле (300 *мл*), содержащем 3 *г* *п*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора этерификации и встряхивают 12 час. Разгонкой получено 69 *г* X, т. кип. 190—220°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4693. Действием H_2O_2 на циклопентанон (XI) (мол. отношение 1 : 2) получают перекись XI (XII). XII растворяют в метаноле, прибавляют $FeSO_4$ и IV (соответственно 1,1 и 3 моля на 1 моль XI) в кислой среде, образуются диметиловые эфиры октадекадиен-7,11-дикарбоновой-1,18 к-ты (XIII) и 7-винилгексадецен-9-дикарбоновой-1,16 к-ты (XIV) (19% общего выхода). Строение V, VI, X, XIII, XIV доказано озонолизом. В. В.

6683. Окислительные процессы в органической химии. Часть III. Реакция тетраацетата свинца с некоторыми фениловыми эфирами. Кавилл, Соломон (Organic oxidation processes. Part III. The reaction of lead tetra-acetate with some phenyl ethers. Cavill G. W. K., Solomon D. H.), J. Chem. Soc., 1955, May; 1404—1407 (англ.)

Найдено, что анизол (I), фенетол (II) и фенилизопропиловый эфир (III) под действием $(CH_3COO)_4Pb$ (IV) дают с низкими выходами *п*-ацетоксианизол (V), *п*-ацетоксифенетол (VI) и *п*-ацетоксифенилизопропиловый эфир (VII) соответственно. Показано, что алкильная группа в этих случаях не затрагивается. I, кроме того, дает при употреблении в качестве р-рителя C_6H_6 — 4-метоксидифенил (VIII), $C_6H_5NO_2$ — 4-метокси-4′-нитродифенил (IX), избытка I—4,4′-диметоксидифенил (X).



Из образования VIII, IX и X сделан вывод, что процесс идет через свободные радикалы. Опытом с $(CH_3COO)_2$ (80°, в CH_3COOH-эфире) показано, что $CH_3COO\cdot$ не вызывает образования $n\text{-}CH_3OC_6H_4\cdot$. Найдено, что при употреблении в качестве р-рителя CCl_4 последний в

р-ции не участвует, что доказывает меньшую активность *n*-$CH_3OC_6H_4$· по сравнению с C_6H_5·. Подтверждено (РЖХим, 1955, 5514), что бензилфениловый эфир (XI) реагирует с IV по двум направлениям, давая *n*-ацетоксифенилбензиловый эфир (XII) и α-феноксибензилацетат (XIII) за счёт окисления α-метиленовой группы. Бензил-*n*-толиловый эфир (XIV) дает только *n*-бензилоксибензилацетат. Сравнивая свои результаты с ранее известными результатами (см. Fieser и др., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2052) авторы приходят к выводу, что под действием IV ароматич. соединения с электронодонорными заместителями претерпевают ацетоксилирование, а с электроноакцепторными группами — метилирование в ядро. 32,4 *г* I и 133 *г* IV в 120 *мл* CH_3COOH (80°, 40 час.) образуют V, выход 7 *г*, т. кип. 96°/3 *мм*, т. пл. 32° (из петр. эф.). За 111 час. из 7 *г* I и 28,8 *г* IV образуется после гидролиза 1,2 *г* *n*-оксианизола, т. пл. 50—51° (из воды) и возвращается 5 *г* I. Из 32,4 *г* I и 133 *г* IV в 120 *мл* C_6H_6 (80°, 90 час.) получают неизмененный I, V, выход 3 *г*, и VIII, выход 0,1 *г*, т. пл. 88—89° (из водн. сп.). В 120 *мл* $C_6H_5NO_2$ (80°, 83 часа) получают I, V, выход 2 *г*, и IX, выход 0,2 *г*, т. пл. 109—110° (из петр. эф.-бзл.). В 120 *мл* CCl_4 (80°, 100 час.) получают I, V, выход 1 *г* и *n*-метоксифениловый эфир анисовой к-ты, выход 0,4 *г*, т. пл. 123°. Из 150 *г* I и 133 *г* IV (80°, 70 час.) получают V, выход 3 *г*, и X, выход 2,3 *г*, т. кип. 134°/1 *мм*, т. пл. 174° (из сп.). Из 36,6 *г* II и 133 *г* IV в 120 *мл* CH_3COOH (80°, 40 час.) получают II и VI, выход 3 *г*, т. кип. 100°/4 *мм*, т. пл. 54° (из петр. эф.). Так же из 10,8 *г* III и 35 *г* IV получают III и VII, выход 1,3 *г*, т. кип. 120°/3 *мм*. Взаимодействием 14,8 *г* XI с 37,6 *г* IV в 80 *мл* CH_3COOH (80°, 16 час.) получают 9,3 *г* XI и XII, выход 0,8 *г*, т. пл. 110—111° (из водн. сп.). При проведении р-ции в течение 12 час. с последующим гидролизом водн. р-ром NaOH получают 1 *г* C_6H_5CHO (соответствует выходу XIII в 4,4%), 8,5 *г* XI и монобензиловый эфир гидрохинона, выход 1,1 *г*, т. пл. 121—122° (из воды). Фенол от гидролиза XIII идентифицирован в виде 2, 4, 6-трибромфенола. Действием 15,9 *г* IV на 7 *г* XIV в 40 *мл* CH_3COOH (80°, 6 час.) получают после гидролиза и хроматографирования (Al_2O_3) 3,4 *г* XIV и *n*-бензилоксибензиловый спирт, выход 2,8 *г*, т. пл. 88—89° (из этилацетата-петр.эф.). Гидрирование последнего (скелетный Ni) приводит к *n*-оксибензиловому спирту, т. пл. 110° (из воды). Из 6 *г* *n*-метоксифенилацетилхлорида и *n*-метоксифенолята натрия (из 0,8 *г* Na и 4,1 *г* *n*-оксианизола) в 20 *мл* толуола получают (кипячение 15 мин.) *n*-метоксифениловый эфир *n*-метоксифенилуксусной к-ты, выход 6,5 *г*, т. пл. 74—74,5° (из сп.). (Часть II см. РЖХим, 1955, 34410.) Н. В.

6684. Арилирование по Меервейну-Шустеру. Механизмы реакции. I. Франц ен, Краух (Die Meerwein-Schuster-Arylierung (Reaktionsmechanismen I.). Franzen Volker, Krauch Helmut), Chemiker-Ztg, 1955, 79, № 4, 101—102 (нем.)

Обзор работ по введению арильной группы в α,β-ненасыщ. карбонильные соединения и их производные действием соли арилдиазония (I); рассмотрен механизм р-ции. Так из I и бензальацетона получают α-ацетилстильбен. Р-цию проводят в ацетоне, пиридине и ацетонитриле. Катализатором служат соли Cu^{2+}. Из кротоновой к-ты или ее эфира и I получают α-хлор-β-арилмасляную к-ту или ее эфир, из $CH_2=CHCN$ и I — α-хлор-β-арилпропионитрил. Аналогичное присоединение наблюдается и у эфира акриловой к-ты и метилвинилкетона. В случае коричного альдегида, коричной к-ты (II) или ее эфира арильный остаток присоединяется к α-С-атому, галоид — к β-С-атому, что объясняется радикальным механизмом р-ции. При присоединении хлористого фенилдиазония (Ia) к II происходит отщепление HCl при одновременном декарбоксилировании с образованием стильбена. Сорбиновая к-та образует с Ia 1-фенилпентадиен-1,3. Из *n*-хлорфенилдиазония и винилуксусной к-ты получается γ-*n*-хлорфенил-β-хлормасляная к-та Скорость выделения N_2 при арилировании зависит от степени ненасыщенности соединений. Алкины реагируют хуже, чем олефины. Выходы при арилировании составляют 30—80%. Э. Р.

6685. Изучение образования и реакций органических надкислот при помощи меченых атомов. Бантон, Льюис, Луэллин (Tracer studies on the formation and reactions of organic peracids. Bunton C. A., Lewis T. A., Llewellyn D. R.), Chemistry and Industry, 1954, Febr., № 7, 191—192 (англ.)

Образование надуксусной (I) и надмуравьиной (II) к-т при действии H_2O_2 на карбоновые к-ты, содержащие O^{18}, в присутствии H_2SO_4 протекает с разрывом С—О связи по схеме: $RC(=O)O^{18}H + H_2O_2 \rightleftarrows RCOOOH + H_2O^{18}$. В условиях опыта ни H_2O_2, ни I не обменивают свой перекисный кислород с водой или с карбоновой к-той. Скорость гидролиза I равна $6{,}4 \times 10^{-3}$ $[H^+][I]$ *моль·л*$^{-1}$/*мин*$^{-1}$. Гидролиз II проходил очень быстро. Бензофенон (III) и *n*-метоксибензофенон (IV), изотопически обогащенные O^{18}, окислялись надкислотами в фенилбензоат (V) и соответственно *n*-метоксифенилбензоат (VI). Щел. гидролиз V и VI приводит к образованию бензойной к-ты, обогащенной O^{18}, и фенолов, не содержащих избытка O^{18}. Полученные результаты указывают, что при окислении $ArCO^{18}C_6H_5$ образуется $C_6H_5CO^{18}OAr$, и согласуются со схемой механизма окисления кетолов надбензойной к-той (РЖХим. 1955, 40010). Спец. опытами показано, что щел. гидролиз V H_2O^{18} происходит с разрывом ацилкислородной связи. Г. П.

6686. К вопросу о поведении аммониевых солей по отношению к акцепторам протонов. Виттиг, Зоммер (Zum Verhalten ungesättigter Ammoniumsalze gegenüber Protonenacceptoren. Wittig Georg, Sommer Hans), Liebigs Ann. Chem., 1955, 594, № 1, 1—14 (нем.)

С целью изучения механизма перегруппировки «илидов» типа $\rangle C^+ - N^+R_3$ (перегруппировка Стивенса) исследована изомеризация бромистого диметилбензилциннамиламмония (I) и бромистого диметилдицинниламмония (II) под влиянием акцепторов протонов. I получен р-цией $C_6H_5CH{=}CHCH_2Br$ (III) с диметилбензиламином (IV), а II взаимодействием III с $(CH_3)_2NH$. При действии на I C_6H_5Li образуется смесь аминов, дающая при гофмановском расщеплении *транс-транс*-1,4-дифенилбутатриен (V) (65%): $[C_6H_5CH{=}CHCH_2N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]BrI \rightarrow C_6H_5CH{=}CHCH^-N(CH_3)_2CH_2C_6H_5^+ + C_6H_5CH^-(CH_2CH{=}CHC_6H_5)N(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5CH{=}CHCH{=}CHC_6H_5$ V. В тех же условиях II дает наряду с большим кол-вом продуктов полимеризации 1,6-дифенилгексатриен-1, 3, 5 (VI). С лучшим выходом VI удается получить при замене C_6H_5Li на *трет*-C_4H_9ONa. Иодистый N-метил-N-фенилпирролиний-3 (VII) [синтезированный конденсацией *цис*-1,4-дибромбутена-2 (VIII) с $C_6H_5NH_2$ и иодметилированием образовавшегося при этом N-фенилпирролина (IX)] дает при действии C_6H_5Li 1-(N-метиланилино)-бутадиен-1,3 (X). Строение X доказано его конденсацией с малеиновым ангидридом (XI) в 3-метиланилино-1, 2, 3, 6-тетрагидрофталевый ангидрид (XII) и с 1,4-нафтохиноном (XIII) в антрахинон (XIV) (с одновременным отщеплением N-метиланилина (XV)), а также на основании УФ-спектра X. Встречный синтез X осуществлен нагреванием трифенилфосфиналлилена (XVI) с N-метилформанилидом (XVII). При этом наряду с X образуются

также окись трифенилфосфина $(C_6H_5)_3PO$ (XVIII) и XV, что указывает на следующую схему реакции:

$$(C_6H_5)_3P = CHCH = CH_2\ \mathbf{XVI} + OCHN(CH_3)C_6H_5\ \mathbf{XVII} \rightarrow \mathbf{XVIII}$$

$$CH_2 = CHCH = CHNC_6H_5 + [(C_6H_5)_3\overset{+}{P}CHCH = CH_2]\,NC_6H_5\ \mathbf{X}.$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\quad CHO \qquad\qquad\quad CH_3$$

X образуется также при взаимодействии **VII** с KNH_2 в жидком NH_3. Иначе протекают р-ции **VII** с H^+-акцепторами при повышенной т-ре. При 100° KNH_2 превращает **VII** в **IX**. Р-ция **VII** с C_2H_5ONa в спирте при 100° приводит к смеси **IX** и 1-этокси-4-метиланилинобутена-2 (**XIX**). В тех же условиях **X** не изменяется. При гофмановском расщеплении **VII** выделены небольшие кол-ва **IX** и N-фенилпиррола (**XX**). Авторы предполагают, что **X** образуется из **VII** путем расщепления промежуточного «илидного» иона $\overline{C}HCH = CHCH_2\overset{+}{N}(C_6H_5)CH_3 \rightarrow$ X. К р-ру 4,2 *г* К в 175 *мл* жидкого NH_3 добавляют 14,6 *г* коричного спирта (**XXI**) в 10 *мл* абс. тетрагидрофурана (**XXII**) и затем р-р 21,3 *г* **III** в 15 *мл* **XXII**, через 30 мин. NH_3 испаряют, оставляют смесь на 12 час., насыщают в течение 5 час. твердой CO_2, удаляют р-ритель и получают дициннамиловый эфир (**XXIII**), выход 68,5%, т. пл. 43,5—44,5° (из CH_3OH). К суспензии 1,35 *г* 90%-ного $NaNH_2$ в 17 *мл* абс. эфира добавляют (20 мин.) 4,6 *г* **XXI** в 17 *мл* эфира, кипятят 2 часа, добавляют эфирный р-р 2,7 *г* $C_6H_5SO_2Cl$, нагревают 16 час., разлагают водой и перегонкой при 160—200°/0,03 *мм* получают **XXIII**, выход (неочищ.) 43%. Под влиянием KNH_2 или $C_6H_5NH_2$ **XXIII** дает неидентифицированные смолистые в-ва. При добавлении к р-ру 1,38 *г* **III** в эфире эфирного р-ра 1,05 *г* **IV** выпадает **I**, выход 82%, т. пл. 173—174° (из хлф. и этилацетата). Соль, полученную из 0,1 ммоля **III** и 0,11 моля $(CH_3)_2NH$ в эфире, растворяют в воде, подщелачивают NaOH, кипятят, подкисляют HBr, упаривают и получают **II**, выход 45%, т. пл. 177,5—178,5° (из C_3H_7OH). С KJ в водн. р-ре **II** дает соответствующий иодид (**XXIV**), т. пл. 171—172°. К суспензии 1,34 *г* **I** в 12 *мл* абс. эфира добавляют в атмосфере N_2 4,1 *мл* 1 н. р-ра C_6H_5Li и встряхивают 4 часа, к смеси добавляют воду, а к водн. слою KJ, выпадает иодистый диметилбензилциннамиламмоний, выход 9%, т. пл. 147,9—148,5° (из хлф. и этилацетата). Из эфирного слоя получают смесь аминов в виде масла, выход 61%, т. кип. 142—144°/2 *мм*. Р-р последнего в 3 *мл* CH_3OH оставляют 2 дня с избытком CH_3J, удаляют р-ритель, кипятят остаток 6 час. с 0,85 *г* Ag_2O и 20 *мл* воды, экстрагируют $CHCl_3$, из экстракта получают **V**, выход 65%, т. пл. 149—151° (из лед. CH_3COOH). Аналогично из 3 молей **II** получают **XXIV**, выход 8%, и **VI**, выделен в виде тринитробензолата, выход 9,4%, т. пл. 160—161,5°. 3 ммоля **II** и 3,8 ммоля *трет*-C_4H_9ONa в *трет*-C_4H_9OH нагревают 15 час. при 100° в атмосфере N_2, добавляют 50 *мл* эфира, фильтруют, удаляют р-ритель, обрабатывают CH_3J и NaOH, как указано выше, и получают тринитробензолат **II**, выход 27%. 5 ммолей N-фенил-α-пирролидона восстанавливают посредством 1 *мл* 1,65 н. р-ра $LiAlH_4$ (0°, 5 час.) в N-фенилпирролин-2, выход 34%, т. пл. 166—167,5° (разл., из водн. н. C_3H_7OH), УФ-спектр 305 *мμ* (ε 3510), дает положительную пробу Байера, отрицательную пробу Эрлиха и не присоединяет CH_3J. К р-ру 33,6 *г* **VIII** в 150 *мл* абс. эфира добавляют 44,2 *г* $C_6H_5NH_2$ в 50 *мл* абс. эфира. Через 2 часа отфильтровывают $C_6H_5NH_2 \cdot HBr$, удаляют эфир, остаток обрабатывают перегретым паром и получают **IX**, выход 78%, т. пл. 99—100° (из водн. CH_3OH). УФ-спектр 305 *мл*, (ε 2980), дает положительные пробы Байера и Эрлиха. С CH_3J (20°, 7 дней) **IX** дает **VII**, выход 84%, т. пл. 139—140° (разл., из CH_3OH-эф.). 5 ммолей **IX** образуют при гидрировании с 0,1 *г* PtO_2 в 15 *мл* этилацетата N-фенилпирролидин-3, выход 64%, т. пл. 125—129°, иодметилат (получен в CH_3NO_2), т. пл. 148—149,5°. К суспензии 2,9 *г* **VII** в 10 *мл* абс. эфира добавляют 11 *мл* 1 н. р-ра C_6H_5Li, взбалтывают 12 час., гидролизуют и выделяют **X**, выход 63%, т. кип. 72—74°/0,01 *мм*, УФ-спектр 222,314 *мμ* (ε 33200), полимеризуется при нагревании и на свету, дает положительную пробу Байера, не дает кристаллич. продуктов с пикриновой к-той и с CH_3J. К 10 ммолям KNH_2 в 50 *мл* жидкого NH_3 добавляют 10 ммолей **VII**, перемешивают 3 часа, оставляют на 42 часа и после обработки выделяют **X**, выход 64%. 11 ммолей KNH_2, 40 *мл* абс. эфира и 10 ммолей **VII** взбалтывают 3 дня, нагревают 2 дня при 100°, гидролизуют и выделяют из водн. слоя **VII**, выход 51%, и из эфирного слоя **IX**, выход 28%. 10 ммолей **VII** и 11 ммолей C_2H_5ONa в 40 *мл* абс. спирта встряхивают 4 дня при 20° и нагревают 10 час. при 100°, после удаления спирта, экстракции эфиром и разгонки получают **XV**, выход 6%, и **XIX**, выход 80%, т. кип. 86—88°/0,01 *мм*, застывает при —80°, пикрат, т. пл. 86—87° (из CH_3OH). В аналогичных условиях, но при нагревании 60 час. при 100° 18 ммолей **VII** дают **XV**, выход 6%, **XIX**, выход 41%, и **IX**, выход 9%. В более жестких условиях (разложение основания при 220°) при гофмановском расщеплении **VII** образуется наряду с **IX** и **XV** также и N-фенилпиррол, выход 4%, т. пл. 58—59°. 11 ммоля **X** дают при гидрировании с 0,1 *г* PtO_2 в 20 *мл* этилацетата смесь **XV** и N-метиланилинобутена-2 (1 : 1). 2,5 ммоля **X** и 2,5 ммоля **XI** образуют (с саморазогреванием) **XII**, выход 55%, т. пл. 96,5—97,5° (из C_6H_6-лигроина). 6,6 ммоля **X** и 6,6 ммоля **XIII** в 30 *мл* абс. эфира встряхивают в атмосфере N_2 4 дня при 20°, нагревают 6 час. при 100° и выделяют **XIV**, выход 89%, и **XV**, выход 40%. К р-ру **XVI** (синтезированного из 19,2 *г* бромистого аллилтрифенилфосфония) (см. РЖХим, 1955, 34535) в 250 *мл* эфира добавляют 6,8 *г* **XVII**, встряхивают 2 часа, нагревают 2 часа при 60—70°, центрифугируют и из маточного р-ра разгонкой выделяют 2,4 *г* масла, т. кип. 32—65°/0,3 *мм* (содержащего 45% **XV** и 55% **X**), и 4,7 *г* (неочищ.) смеси **XVIII**, т. пл. 151—154° (из лигроина), и бромистого аллилтрифенилфосфония (?). Из остатка, полученного при центрифугировании, выделяют 1,79 *г* **XVII** и смесь **XVIII** и трифенилфосфина. Л. Б.

6687. Некоторые соли вторичных аминов и их продуктов конденсации с карбонилсодержащими соединениями. Ламчен, Пью, Стивен (Some salts of secondary amines and of their condensation products with carbonyl compounds. Lamchen M., Pugh W., Stephen A. M.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4418—4425 (англ.)

Исследована конденсация альдегидов и кетонов с хлорстаннатами вторичных аминов, ведущая к образованию катионов типа: $[R^1R^2N : CR^3R^4]^+$. Исследованию подвергнуты CH_3CHO (**I**), $C_6H_5CH_2CHO$ (**II**), *н*-C_3H_7CHO (**III**), C_6H_5CHO (**IV**), $CH_3CH = CHCHO$ (**V**), $C_6H_5CH = CHCHO$ (**VI**), ацетон (**VII**) и амины $(CH_3)_2NH$ (**VIII**), pK_a 10,7, $(н\text{-}C_4H_9)_2NH$ (**IX**), 11,2, пиперидин (**X**), 11,2, морфолин (**XI**), 8,7, (±)-эфедрин (**XII**), ~10, 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (**XIII**), ~11, 1,2,3,4-тетрагидрохинолин (**XIV**), 5, 1,2,3,4-тетрагидро-6-метилхинолин (**XV**), метиланилин (**XVI**), 4,4, и дифениламин (**XVII**), 0,9. Установлено, что р-ция всегда идет в отношении 1 : 1 и тем легче, чем ниже основность амина. Легче всего реагируют **VI**, **I** и **V**, с трудом — **IV**. **VII** реагирует только с очень слабыми основаниями. Все вторичные амины реагируют менее энергично, чем соли пиразолиния (РЖХим, 1956, 3900), но, вероятно, по тому же типу. Показано, что во всех исследованных случаях происходит образование C = N

связи и основной продукт является иминиевой солью, так как а) все полученные продукты легко гидролизуются и б) третичные амины не вступают в эту р-цию, а амины, у которых параположение занято, вступают. Высказаны предположения о возможности геометрич. изомерии у исследованных в-в и о вероятности в некоторых случаях таутомерии: $[CH_3CH=N^+R'R'']X^- \rightleftarrows [CH_3=CHN^+HR'R'']X^-$. Получены комплексные галоидантимониты и галоидвисмутиты для VIII и IX и показано, что они конденсируются только с VI без р-рителя. Соли VIII и IX получают в водно-ацетоновых р-рах, содержащих амин, галогенид металла и галоидоводородную к-ту. Соли кристаллизуют из 50—80%-ного ацетона. Соли X—XV и диметиланилина выкристаллизовываются из HCl (к-ты), содержащей 2 моля амина и 1 моль $SnCl_4$. Конденсацию с солями VIII и IX чаще всего проводят без р-рителя в избытке альдегида, другие амины реагируют в теплом спирте, CH_3OH или воде. Большинство продуктов конденсации бесцветны, только полученные из V и VI окрашены в желтые и красные цвета, менее растворимы и труднее гидролизуются. Все иминиевые соли гидролизуются 2 н. HCl за несколько минут. $[(CH_3)_2NH_2]_2SnCl_6$, т. пл. 297°, не реагируют с VII; с I в воде дает $[(CH_3)_2CHCH_3]_2SnCl_6$, т. пл. 140°; с VI без р-рителя — $[(CH_3)_2N=CHCH=CHC_6H_5]_2SnCl_6$, т. пл 245—250° (разл.). Из 3 молей VIII и 1 моля $SbBr_3$ получают $(C_2H_8N)_5Sb_3Br_{14}$, т. пл. 267°, а с $BiBr_3$ — $(C_2H_8N)_3BiBr_6$, т. пл. 265 267°. $[(n\text{-}C_4H_9)_2NH_2]_2SnCl_6\cdot 2H_2O$, т. пл. 72°, дает с VI $[(n\text{-}C_4H_9)_2N=CHCH=CHC_6H_5]_2SnCl_6$, т. пл. 140—147°. $[(n\text{-}C_4H_9)_2NH_2]_2SnBr_6$, т. пл. 100°, и $[(n\text{-}C_4H_9)_2NH_2]_2SbCl_5$, т. пл. 127—128°, не реагируют с VI. $[(n\text{-}C_4H_9)_2NH_2]_3SbBr_6$, т. пл. 120—200°. $[(n\text{-}C_4H_9)_2NH_2]SbBr_4\cdot H_2O$, т. пл. 159—160°. $[(n\text{-}C_4H_9)_2\cdot NH_2]_3BiCl_6$, т. пл. 161—163°, продукт с VI не выделен в чистом виде. $[(n\text{-}C_4H_9)_2NH_2]BiCl_4$, т. пл. 209—211° (разл.). $[(n\text{-}C_4H_9)_2NH_2]_3BiBr_6$, т. пл. 160—162°, не реагирует с VI. $[(n\text{-}C_4H_9)_2NH_2]_5Bi_3J_{14}$, т. пл. 161—162°. Дипиперидинийгексахлорстаннат, т. пл. 241°, в воде дает с I *бис*-(1-этилиденпиперидиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 185—195°; с V в спирте — *бис*-(1-бутен-2′-илиденпиперидиний)-гексахлорстаннат, т. пл 193°; с VI в спирте — *бис* (1-циннамилиденпиперидиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 233° (разл.); с VII и III р-ция не идет, с II образуется сложная смесь продуктов. Диморфолинийгексахлорстаннат, т. пл. 240° (разл.), образует при частичном разложении двойную соль $(C_4H_{10}ON)_2SnCl_6\cdot 2C_4H_{10}ONCl$, т. пл. 223—225°; дает с I в воде *бис*-(4-этилиденморфолиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 138—140° (разл.); с V в спирте — *бис*-(4-бутен-2′-илиденморфолиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 188—189°; с VI в спирте с HCl (к-той) — *бис*-(4-циннамилиденморфолиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 222°. В р-ции *бис*-(эфедриний)-гексахлорстанната, т. пл. 187—188°, с VI строение продуктов не установлено; с I без р-рителя образуется *бис*-(N-этилиденэфедриний)-гексахлорстаннат, т. пл. 175°. *Бис*-(1,2,3,4-тетрагидроизохинолиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 258—259°, дает с IV в спирте продукт конденсации, т. пл. 226—230°, который не был окончательно очищен; с I без р-рителя дает *бис*-(2-этилиден-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 126°; с VI без р-рителя — *бис*-(2-циннамилиден-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиний)-гексахлорстаннат, т. размягч. ~ 136°. *Бис*-(1,2,3,2-тетрагидрохинолиний)-гексахлорстаннат, т. пл. ~ 250° (разл.), дает с VI продукт конденсации, т. пл 157—158°; не реагирует с III, V, IV и VII, вероятно реагирует с II. *Бис*-(1,2,3,4-тетрагидро-6-метилхинолиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 245—247°, дает с V в CH_3OH *бис*-(1-циннамилиден-1,2,3,4-тетрагидро-6-метилхинолиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 175—176° (разл.). Из XVI и $SnCl_4$ в кипящем VII в присутствии HCl (газа) получают *бис*-(метилизопропилиденанилиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 227—229° (разл.). Из VI·HBr, XVI·HCl и $SnCl_4$ в спирте получают *бис*-(циннамилиденметиланилиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 195—198°. Строение продукта взаимодействия XVI с IV не установлено, продукт р-ции с XVI не очищен. Из XVII, $SnCl_4$, конц. HCl и VII получают $[(C_6H_5)_2N=C(CH_3)_2]_2SnCl_6$, т. пл. 270° (разл.). Строение продукта взаимодействия XVII с VI не установлено. *Бис*-(диметиланилиний)-гексахлорстаннат, т. пл. 170—171°, не реагирует с VI и VII. Н. В.

6688. Судьба карбоксильной группы при превращении пирослизевой кислоты в бромуковую кислоту. Генслер, Смакула, Блум (Fate of the carboxyl group in the conversion of furoic acid to mucorbromic acid. Gensler Walter J., Smakula Elli, Bluhm Aaron L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2890—2891 (англ.)

Изучив р-цию с бромом пирослизевой к-ты (I) с C^{14} в карбоксильной группе, авторы подтвердили данные Вассермана (РЖХим, 1954, 14442), что при превращении I в дибромальдегидоакриловую (бромуковую) к-ту (II) CO_2 образуется за счет карбоксильной группы I. Была получена неактивная II и активный CO_2. 61,8 *ме* I (радиоактивность 0,245 *мкюри/моль*), 0,62 *мл* воды и 0,13 *мл* Br_2 нагревали на бане до 80°, затем до 110°, выдержали до прекращения выделения газа (~4 мин.), упарили 10 мин. при 125° и 10 мин. при 95°, получили II, выход 79,3 *мг*. II не обладала радиоактивностью, а CO_2 ($BaCO_3$) имел 118 имп/мин. Л. В.

6689. Об образовании малоновой кислоты из бутиндиола и надуксусной кислоты. Фрайцен (Über dte Bildung von Malonsäure aus Butin-diol und Peressigsäure. Franzen Volker), Chem. Ber., 1955, **88**, № 5, 717—724 (нем.)

Исследован механизм р-ции окисления бутин-2-диола-1,4 (I) надуксусной к-той (II), при которой образуется малоновая к-та (III), HCOOH и др к-ты. Предполагается, что при действии II на I О-атом сначала присоединяется к тройной связи. Образующееся промежуточное неустойчивое соединение перегруппировывается в α-оксикетон (IV а, б). Дальнейшее окисление может идти в направлении *а* или *б*.

$$(HOCH_2COCH=CHOH)\ IV\text{а} \xrightarrow{а} HCOOH + III$$
$$\downarrow\uparrow \qquad\qquad \uparrow$$
$$(HOCH_2COCH_2CHO)\ IV\text{б} \xrightarrow{б} (HOCH_2COCH_2COOH) \xrightarrow{-CO_2} HOCH_2COCH_3 \longrightarrow HCOOH + CH_3COOH$$

Окисление IV происходит, повидимому, не через стадию образования дикетона, а путем присоединений О к CO-группе, как при превращении кетонов в сложные эфиры под влиянием II (Bayer A., Villiger V., Ber., 1900, **33**, 358, 1596). Это подтверждается тем, что метиловые эфиры бензоина и оксиацетона легко подвергаются окислительному расщеплению. Способность α-оксикетонов легко окисляться II до карбоновых к-т показана на примере бензоина, *п*-толуоина, *н*-валероина, *н*-бутироина и бутанон-2-диола-1,4. Предположение о том, что действие II направлено, в первую очередь, на OH-группу I исключено, так как среди продуктов р-ции нет ω-окситетроловой и ацетилендикарболовой к-т, устойчивых по отношению к II. Невозможна также первоначальная гидратация I, так как бутанон-2-диол-1,4 с II дает $HOCH_2CH_2COOH$, а не III. В соответствии с предложенным механизмом р-ции монометиловый эфир I (V) (20 *г*) подобно I при нагревании (40°, 3 недели) с II (3,3 моля, везде использована 12%-ная к-та) дает III (11,2 *г*). В спиртах типа $C_6H_5CHOHC\equiv CR$, в которых OH находится по соседству с C_6H_5-группой, окисление гидроксила конкурирует с нормальной р-цией, описанной выше. При

р-ции 1-фенилбутин-2-диола-1,4 (VI) (35°, 10 дней) или его метилового эфира (VII) (35°, 14 дней) с II образуются III и C_6H_5COOH. В последнем случае, кроме того, получен 4-метокси-1-фенилбутин-2-он-1 (8,9 *г* из 20 *г* VII), т. кип. 130—133°/20 *мм*, $\lambda_{макс}$ 262 *мμ* (ε 18000), приведена кривая ИК-спектра; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 177° (из CH_3OH). Этот же кетон (т. кип. 121°/1,1 *мм*) образуется при окислении VII с помощью CrO_3. Окисление OH- в CO-группу происходит при действии II на 1-фенилгептин-2-ол-1 (VIII); наряду с бензойной и карбоновой к-тами выделен 1-фенилгептин-2-он-1, т. кип. 168°/11 *мм*, n_D^{15} 1,5380, $\lambda_{макс}$ 264 *мμ* (ε 23000), приведена кривая ИК-спектра. Иногда, например, в случае 1,3-дифенилпропаргилового спирта и VIII окисление в кетон легко происходит уже при нагревании с 2,4-динитрофенилгидразином. V получен действием 1 моля CH_3I на 1 моль Na-I (из 1 моля I и CH_3ONa) в 300 *мл* абс. CH_3OH, выход 31,5%, т кип. 69—70°/2 *мм*, $n_D^{19.5}$ 1,4602; *п*-нитробензоат, т. пл. 49° (из водн. CH_3OH). Для получения VI на 0,5 моля пропаргилового спирта действуют C_2H_5MgBr (из 24,2 *г* Mg в 500 *мл* тетрагидрофурана), затем прибавляют 0,45 моля C_6H_5CHO и нагревают 8 час., выход 39 *г*, т. кип. 166°/0,2 *мм*, т. пл. 87° (из бзл.). На 1 моль $HC\equiv CCH_2OCH_3$ действуют 1 молем NaH в 1 *л* жидкого NH_3, к полученному р-ру прибавляют 2 моля C_6H_5CHO, ½ ч. NH_3, испаряют при —33°, вносят 1,5 моля NH_4Cl и затем приливают смесь 400 *мл* эфира и 500 *мл* воды. Из эфир. р-ра, промытого 2 н. H_2SO_4, выделяют VII, выход 68%, т. кип. 132—133°/0,6 *мм*. В. З.

6690. Окисление ди- и трифенилметана. Грант, Типпер (Some aspects of oxidation of di-and triphenylmethane. Grant D. D. K., Tipper C. F. H.), J. Chem. Soc., 1955, March, 640—646 (англ.)

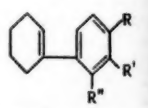
Для выяснения влияния различных примесей и добавок на кинетику окисления дифенилметана (I) и трифенилметана (II) молекулярным O_2, подвергали окислению при 105° и 115° как продажный I, содержащий следы перекисей, так и очищ. от них обработкой конц. H_2SO_4, а также синтезированный различными методами. II окисляли после перекристаллизации из спирта. Окисление проводили в колбах объемом 25 *мл*, соединенных с газовыми бюретками постоянного давления, при встряхивании 400 раз/мин. Установлено, что в случае I, не подвергнутого обработке H_2SO_4, а лишь перегнанного в вакууме, а также в случае синтетич. I на кривых поглощения O_2 (КП), в зависимости от времени, наблюдается момент резкого прекращения поглощения O_2, что сопровождается быстрым падением выхода гидроперекиси (ГП) от 100 до нескольких процентов. В случае II падение выхода ГП от 60% до 0 происходит при продолжающемся поглощении O_2. Для очищ. I КП имеют вид, обычный для автоокисления других углеводородов (напр., жидких олефинов). Указанное явление вызывается первоначально присутствующими в неочищ. I перекисями, которые катализируют разложение ГП по достижении критич. конц-ии, с образованием ингибиторов, препятствующих дальнейшему поглощению O_2. При окислении очищ. I, а также его р-ров в инертном р-рителе (C_6H_5Cl) найдено, что кинетика начальной стадии окисления выражается двумя ур-ниями: в течение периода ускорения (при 115°) скорость равна $k\,[(C_6H_5)_2CHOOH]^{0,5}\cdot[(C_6H_5)_2CH_2]\cdot[O_2](\alpha+[O_2])$ и максим. скорость $= k'\,[(C_6H_5)_2CH_2]\cdot[O_2](\beta+[O_2])$, где k и k', α и β — константы. Энергия активации при 105 и 115° составляет соответственно 21,2 и 21,9 *ккал/моль*. Наличие свободных радикалов в процессе окисления I подтверждено ингибированием р-ции в течение 54 час. добавкой β-нафтола (8 *мг* на 2 *г* I) и фенола (замедление 15 час.). При замене инертного р-рителя уксусной (70 мол. %), масляной (65 мол. %) к-тами и особенно при добавке 1,4 мол. % CCl_3COOH к р-ру I в C_6H_5Cl окисление замедляется и выходы ГП уменьшаются, так как эти к-ты катализируют разложение ГП таким образом, что не образуется новых центров развития цепи. Однако в присутствии бензойной (58 мол. %) и фенилуксусной (55 мол. %) к-т максим. скорость поглощения O_2 больше, чем в случае применения C_6H_5Cl, что объясняется образованием реакционноспособных радикалов этих к-т, ускоряющих р-цию в начальной стадии. Затем преобладающим становится катализируемое этими к-тами разложение ГП. Установлен следующий порядок возрастания реакционной способности по отношению к радикалу $(C_6H_5)_2CHOO\cdot$; $(C_6H_5)_2CH_2 < C_6H_5CO_2H \leqslant C_6H_5CH_2CO_2H$. С. С.

6691. Кинетическое изучение перегруппировки некоторых бензоатов 9-декалилгидроперекиси. Бартлетт, Кайс (A kinetic study of the rearrangement of some benzoates of 9-decalyl hydroperoxide. Bartlett Paul D., Kice John L.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 22, 5591—5595 (англ.)

Исследована кинетика перегруппировки бензоата 9-декалилгидроперекиси (I) и его пара-замещ. (NO_2, Br, CH_3O и CH_3O) (перегруппировка Криге). Установлено, что I после выдержки (26 час.) в метаноле при ~ 20° превращается в 1-бензоилокси-1,6-эпоксициклодекан, выход 80,6%, с образованием в виде побочного продукта бесцветного ненасыщ. масла — 1,6-эпоксициклодецена-1. Перэфиры гидролизовали спирт. р-ром метилата натрия и образующиеся гидроперекиси титровали по иодометрич. методу. Константа скорости (k), рассчитанная по ур-нию первого порядка, для I равна $4{,}9\cdot10^{-5}$ при 24,6°, а для других производных колеблется в интервале $2{,}3—55\cdot10^{-5}$ сек$^{-1}$; k для I при 40° равна $3{,}4\cdot10^{-4}$ сек$^{-1}$, энтальпия для I = 22,7 *ккал/моль*. HCl ускоряет р-цию. Продукт перегруппировки I, полученный в присутствии *п*-бромбензоата натрия и *п*-бромбензойной к-ты, содержит лишь 0,13% Br вместо 22,62%, рассчитанного для *п*-бромбензоата гидроперекиси декалина или продукта его перегруппировки. Из этого факта авторы сделали вывод, что перегруппировка имеет внутримолекулярный ионный характер. Ионная природа перегруппировки подтверждена тем, что заместители в бензоатной группе оказывают влияние на ее скорость (найденное значение константы ρ из ур-ния Гамметта равно 1,34) качественно в таком же порядке, как и на диссоциацию бензойной к-ты (ρ = 1,00). Эти данные находятся в согласии с величиной поляризуемости связи O—O. Б. З.

6692. О новом случае разрыва связи углерод — углерод. Брус, Сатклифф (A novel fission of a carbon - carbon bond. Bruce J. Malcolm, Sutcliffe F. K.), Chemistry and Industry, 1955, № 26, 745 (англ.).

Показано, что деметилирование полиметоксифенилциклогексенов (I—III) нагреванием с безводн. $C_6H_5NH_2\cdot HCl$ при 210° в атмосфере инертного газа или кипячением с 48%-ной HBr сопровождается разрывом C — C-связи, связывающей ароматич. и алициклич. кольца. Из продуктов р-ции выделены в случае I: а) 40% пирогаллола (IV), б) 16% IV и 25% циклогексанона (V); в случае II: а) 16% пирокатехина (VI), б) 3% VI и 4% V. III, кроме VI, дает также другие неидентифициро-



I R=R'=R"=OCH_3
II R=H, R'=R"=OCH_3
III R=R'=OCH_3, R"=H

ванные фенольные продукты. Деметилирование 2,3, 4-триметокси- и 2,3-диметоксидифенила в обоих случаях протекает нормально. Авторы предполагают, что р-ция протекает через деметилирование I—III до соответствующих полиоксафенилциклогексенов которые в таутомерной кетонной форме претерпевают гидрологич. разрыв. связи С — С. В. К.

6693. **Влияние кислотности на фенолы, циклодиены, ендиолы и анилы. Эйлер, Хассельквист, Глазер** (Einfluss der Azidität auf Phenole, Cyclodiene, Endiole und Anile. Euler Hans von, Hasselquist H., Glaser Armin), Arkiv. kemi, 1955, 7, № 6, 583—587 (нем.)

Из антрона (I) и CH_2O получен метиленантрон (II), дающий с нитрозодиметиланилином (III) в пиридине и пиперидине продукт (т. пл. 141—142° (из сп.)), идентичный с полученным непосредственно из I и III. При нагревании диметиламинофенилимина 2,3,4,5-тетрафенилфульвена (полученного из 2,3,4,5-тетрафенилфульвена (IV) и III и идентичного продукту конденсации 2, 3, 4, 5-тетрафенилциклопентадиена с III, т. пл. 224—225°) в лед. CH_3COOH и HCl (к-те) образуется 2, 3, 4, 5-тетрафенилциклопентадиенон-I, т. пл. 218°. II присоединяет 1 моль HNO_3, причем продукт присоединения распадается на антрахинон и, повидимому, CH_3NO_2. Получен продукт полимеризации IV, т. пл. 370°. Изучено влияние pH среды на скорость восстановления 0,005 н. р-ра дихлорфенолиндофенола (V) 0,2 н. р-рами аскорбиновой к-ты, триозо-редуктоном и редуктон-моноанилом. Установлено, что скорость восстановления V зависит от конц-ии ендиольной формы восстановителя в р-ре. Изучением УФ-спектров при различных значениях pH установлены пределы устойчивости ряда анилов. Б. Д.

6694. **Влияние вторичных оснований на конденсацию альдегидов с соединениями, имеющими активную метиленовую группу. Пастур** (Influence des bases secondaires sur les condensations des aldéhydes avec les produits à méthylène actif: cas particulier de l'acétylacétanilide. Pastour Paul). Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 297—298 (франц.)

Обсуждается механизм превращения бензилиденацетилацетанилида $C_6H_5CH=C(COCH_3)CONHC_6H_5$ (I) в бензилиден-*бис*-ацетилацетанилид, $C_6H_5NHCOCH(COCH_3)CH(C_6H_5)CH(COCH_3)CONHC_6H_5$ (II) под влиянием пиперидина (III). Показано, что I и III, взаимодействуя, образуют основание Манниха $C_6H_5CH(C_5H_{10}N)CH(COCH_3)CONHC_6H_5$ (IV): к суспензии 1 моля I в безводн. эфире при 0° и размешивании каплями прибавляют 1 моль III, I переходит в р-р и, несколько минут спустя, начинает выделяться IV, выход 75%, т. пл. 123°. Предположение, что II образуется при р-ции IV со второй молекулой ацетилацетанилида не оправдывается: в опытах конденсации I с ацетилацетоном (V) в присутствии III образуется только II и никогда не наблюдается асимметрич. соединение $CH_3COCH(CH_3CO)CH(C_6H_5)CH(COCH_3)CONHC_6H_5$ (VI). Точно так же не удается получить VI и при прямом взаимодействии IV с V. С другой стороны, IV при растворении в абс. спирте в течение нескольких минут количественно превращается в II. В дальнейшем будет сообщено, что в присутствии третичного основания (триэтиламина) асимметрич. конденсацию указанного выше типа осуществить удается. Л. Т.

6695. **Исследование в области конденсации формальдегида и мочевины. Сообщение IX. Доказательство наличия диметиленэфирных мостиков в продуктах конденсации мочевины с формальдегидом. Цигёйнер, Фоглар, Питтер** (Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. IX. Mitteilung. Zum Nachweis von Dimethylenätherbrücken in Carbamid-Formaldehyd-Kondensaten. Zigeuner G., Voglar K., Pitter R.), Monatsh. Chem., 1954, 85, № 6, 1196—1207 (нем.)

Для продукта, образующегося в результате конденсации $RCONHCH_2OH$ (I) с CH_2O, предполагается не метилолметиленовая структура $RCONHCH_2N(CH_2OH)\cdot COR$ (II) (Einhorn A., Liebigs Ann. Chem., 1908, 361, 113), а диметиленэфирная $(RCONHCH_2)_2O$ (III), что подтверждается расщеплением III 2,4-диметилфенолом (IV) в кислой среде с образованием $RCONHCH_2C_6H_2(OH)(CH_3)_2$-2, 3, 5 (V). Связь CH_2 — N в $(RCONH)_2CH_2$ (VI) в этих условиях устойчива к действию IV. Аналогично доказывается CH_2— O— CH_2 структура $(RNHCONHCH_2)_2O$ (VII), полученного конденсацией $RNHCONH_2$ (VIII) с CH_2O в водн. K_2CO_3. При взаимодействии VIII с CH_2O в спиртовой NaOH образуется только $RNHCONHCH_2OH$ (IX), строение которого установлено расщеплением при помощи IV, приводящим к образованию $RNHCONHCH_2C_6H_2(OH)(CH_3)_2$-2, 3, 5 (X). Так как взаимодействие $RNHCONHCH_2N(CH_2OH)CONHR$ (XI) и $(RNHCONH)_2CH_2$ (XII) с IV в кислой среде также приводит к X, то для определения строения более пригоден какой либо спирт с добавкой конц. HCl (к-ты). В этих условиях VII и IX расщепляются с образованием $RNHCONHCH_2OR'$ (XIII), что подтверждает результаты расщепления VII при помощи IV. Связь CH_2 — N при действии спирта в присутствии HCl (к-ты) не расщепляется. К р-ру 1,2 *г* IV в 15 *мл* спирта, насыщ. HCl, при охлаждении прибавляют 1,5 *г* I (R = C_6H_5), через 24 часа выливают на лед и отфильтровывают V, т. пл. 122° (из водн. сп.). Аналогично из 1,42 *г* III (R = C_6H_5) и 1,22 *г* IV получают V. Р-р 10 *г* VIII (R = C_6H_5) в 10 *мл* CH_3OH смешивают с р-ром 3,3 *г* параформа и 1 *г* NaOH в 50 *мл* CH_3OH; после нагревания и нейтр-ции CO_2 отфильтровывают IX, т. пл. 127° (из воды). Смешивают 1,55 *г* IX (R = C_6H_5) с 100 *мл* CH_3OH и 0,45 *мл* конц. HCl (к-ты) и после нейтрации выделяют XIII. Получены следующие XIII (перечисляются R′, выход в %, т. пл.): CH_3 83, 132° (из бзл); C_2H_5, 86, 112—113° (из воды); *изо*-C_3H_7, 84, 110—113° (из бзл); *н*-C_4H_9, 86, 84—85° (из сп.). Для XIII, в котором R = $C_6H_4\cdot CH_3$ R′ = *н*-C_4H_9, выход 83%, т. пл. 97—99° (из сп.). При встряхивании (5 мин.) 2 *г* VII (R = C_6H_5) со смесью 100 *мл* CH_3OH и 0,5 *мл*, конц. HCl (к-ты) при 30° получают XIII (R′ = CH_3), выход 90%. Соответственно получают следующие XIII, в которых R = C_6H_5 (перечисляются R′, выход в %) C_2H_5, 81; *изо*-C_3H_7, 87; *н*-C_4H_9, 89.10 *г* VIII (R = $C_6H_4\cdot CH_3$-*п*) нагревают 15 мин. с 3,3 *г* параформа и 1 *г* NaOH в 40 *мл* CH_3OH и после нейтр-ции выделяют IX, т. пл. 134—136° (из сп.). Из 10 *г* VIII (R = $C_6H_4\cdot CH_3$-*п*) и 12 *мл* формалина с 0,7 *г* K_2CO_3 получен VII, т. пл. 190° (из водн. пиридина). 2 *г* VIII (R = $C_6H_4CH_3$-*п*) растворяют в 10 *мл* 25%-ного формалина с 1 каплей конц. HCl и отфильтровывают XII, т. пл. 223—225° (из сп.). 0,4 *г* VII (R = $C_6H_4\cdot CH_3$-*р*), 2 *г* IV и 5 *мл* HCOOH нагревают 2 часа при 50°, выливают в воду и перегонкой с паром выделяют X, т. пл. 175° (из бзл.). Из 0,4 *г* XII (R = =$C_6H_4CH_3$-*п*), 2 *г* IV и 5 *мл* HCOOH аналогичным путем получают X. Из 0,5 *г* III (R = C_6H_5), 2 *г* IV и 5 *мл* HCOOH получают V, т. пл. 122° (из водн. сп.). Л. К.

6696 К. **Органические реакции. Т. 8.** Ред. **Адамс** (Organic reactions. Vol. 8. Ed. Adams Roger. New York, Wiley, London, Chapman and Hall, 1954, VIII+437 p., 96 s.) (англ.)

6697 Д. **О химизме цианидного расщепления диаминодисульфидов. Каволь** (Über den Chemismus von Cyanidspaltungen an Diaminodisulfiden. Kawohl Magdalena. Diss., Techn. H., Hannover, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 224 (нем.)

6698 Д. Перегруппировки кетоксимов и их кислотных производных. Гутброд (Umlagerungen von Ketoximen und ihren Säurederivaten. Gutbrod Richard. Diss., Techn. H., Hannover, 1953) (нем.)

6699 Д. Вальденовское обращение на высокомолекулярных пермутоидах. Омыление галоидированных жирных кислот с помощью ионообменников. Зингевальд (урожд. Вурстер) (Waldensche Umkehrung an hochmolekularen Permutoiden. Verseifung von Halogenfettsäuren durch Anionenaustauscher. Singewald Christine, geb. Wurster. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953) (нем.)

См. также: Строение органич. соед. 6094—6098, 6105, 6109, 6120, 6123, 6134, 6137, 6139, 6151—6155, 6165, 6194, 6736, 6812, 6896, 6898—6901, 6908, 6914, 6927, 6978, 6981. Реакционная способность 6110, 6177, 6740. 6742, 6783, 6817, 6855 Механизмы и кинетика р-ций 6138, 6402—6419, 6422—6424, 6463, 6464, 6510, 6712, 6729, 6748, 6750, 6761, 6775, 6789, 6793, 6855, 6918, 7009, 7666, 8512, 8513, 8528, 8544. Др. вопр. 6802, 6949

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

6700. Неполное окисление *н*-бутана в газовой фазе. Влияние давления, времени реакции и состава исходного газа. Куон, Лана, Говьер (The vapor phase partial oxidation of *n*-butane.Effect of pressure, reaction time, and inlet gas composition. Quon D., Lana I. Dalla, GovierG. W.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 9, 880—895 (англ.)

Определялись оптимальные условия получения О-содержащих органич. соединений (CH_3OH, C_2H_5OH, HCHO, CH_3CHO и CH_2COCH_3) при неполном окислении *н*-C_4H_{10} в потоке смеси O_2 и N_2 в трубчатом реакторе из нержавеющей стали с внутренним диам. 9 *см*. Р-ция проводилась при 385°, 3—12 *атм* и времени р-ции 0,8—4,5 сек., Re=2500—8000. При 8,8 *атм* имел место максим. выход полезных продуктов (от 0,02 до 0,15 мол/мол *н*-C_4H_{10}), при дальнейшем повышении давления возрастал выход CO и C_2H_4. Оптимальное время р-ции 1,2—1,8 сек. Конц-ия *н*-C_4H_{10} в смеси составляла 1,5—6 мол. %, причем при 4,5 мол. % достигался максим. весовой выход полезных продуктов. Конц-ия O_2, которая изменялась в пределах 1,5—6 мол. %, оказалась оптим. при 4,5 мол %; при конц-ии O_2 менее 1,5 мол. % р-ция не шла. Для эквимолекулярной смеси *н*-C_4H_{10} и O_2 в N_2 их оптимальная конц-ия 4,5 мол. %; период индукции 0,5—1,0 сек. В. Б.

6701. 2-алкоксипропены. Крокер, Холл (2-alkoxypropenes. Crocker H. P., Hall R. H.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2052—2053 (англ.)

При нагревании 2,2-диалкоксипропанов с H_3PO_4 в хинолине при 140—180° получены следующие 2-алкоксипропены, $CH_2{=}C(CH_3)OR$ (**I**) (указаны R, выход %, т. кип. °C / *мм*, n_D^{20}): CH_3 22, 33,5/750 1,3827; C_2H_5, 26, 61/747, 1,3918; *н*-C_3H_7, 44, 88,5/756, 1,4017; *изо*-C_4H_9, 53, 104,5/752, 1,4043. Исходные 2,2-диалкоксипропаны были приготовлены из изопропенилацетата (Croxall и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2805). 2,2-ди-*н*-пропоксипропан, выход 44%, т. кип. 91°/95 *мм*, n_D^{20} 1,4026, и 2,2-диизобутоксипропан, выход 32%, т. кип. 65°/14 *мм*, n_D^{20} 1,4068, получены впервые. Строение алкоксипропенов доказано гидрированием **I** (R = C_2H_5) на Pt (из PtO_2) в этилизопропиловый эфир и озонированием **I** (R = *трет*-C_4H_9) в изобутилацетат и CH_2O. Г. С.

6702. К вопросу о взаимодействии перекиси бензоила и простых виниловых эфиров. Шостаковский М. Ф., Герштейн Н. А., Нетерман В. А., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 2, 265—268

Изучено взаимодействие простых виниловых эфиров с перекисью бензоила (**I**). Продуктами взаимодействия являются или ацилали [продукты присоединения типа $C_6H_5COOCH_2CH(OC_4H_9)OCOC_6H_5$], или (при меньшей конц-ии **I**) — низкомолекулярные полимеры виниловых эфиров типа $C_6H_5COO(CH_2CHOR)_nOCOC_6H_5$, подобные теломерам. Разложение **I** проводили в среде винилбутилового и винилфенилового эфиров в проточной системе тока N_2 при 70—90°; конц-ия **I** от 0,413 до 41,29 мол. %. На определенной ступени р-ция сопровождается экзотермич. эффектом. И. К.

6703. Синтез гликоль-*бис*-(алкилсульфитов). Моррисон (Synthesis of glycol *bis*-(alkylsulfites). Morrison D. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 12, 3224—3225 (англ.)

С целью изучения хемотерапевтич. действия получены смешанные *бис*-алкилсульфиты гликолей общей ф-лы $ROSOO(CH_2)_2X$ $(CH_2)_2OSOOR$, где R — этил или β-хлорэтил, а X — кислород или сера. Изучались также диэфиры тетраметиленгликоля. К смеси 1 моля гликоля с 2,1 моля пиридина в $CHCl_3$ или эфире прибавляют по каплям р-р 2,1 моля хлорангидрида полуэфира сернистой к-ты в $CHCl_3$. Реакционную смесь выдерживают (0,5—1,5 часа) при 5°, затем добавляют воды. Таким образом получены *бис*-этилсульфиты (перечисляются гликоль, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, d^{25}_4): тетраметиленгликоль 83,9, 164'5, 1,183; диэтиленгликоль, 75,3, 178,5, 1,237; бутин-2-диол-1,4, 74,1, 162/3,5, 1,219, и *бис*-β-хлорэтилсульфиты: тиодигликоль, выход 67%, тетраметиленгликоль — 74,3%. Л. В.

6704. Исследования в области синтетических пиретроидов. IV. Синтез β-метилкротонового альдегида. Иноуэ, Синохара（合成ピレスロイドに關する研究. 第IV報. β-Methyl-crotonaldehyde の合成. 井上雄三, 篠原照己）, 防虫科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1954, **19**, № 3,102—105 (япон.; резюме англ.)

Приготовление β-метилкротонового альдегида (**I**) из диметилэтинилкарбинола по Рупе или из β,β-диметилакрилонитрила (**II**) восстановлением по Стефену не дает удовлетворительных результатов. Восстановление **II** с $LiAlH_4$ и последующий кислый гидролиз приводят к **I**. Безводн. HCN выливают при —10° в свежеперегнанный хинолин, при охлаждении добавляют по каплям хлорангидрид β, β-диметилакриловой к-ты в C_6H_6, смесь оставляют на 48 час., к р-ру добавляют 10 н. H_2SO_4 и перегоняют с паром в атмосфере N_2, получают **I**. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 52267. Г. Ш.

6705. Образование кетона при декарбоксилировании замещенных α-*н*-децилглицидных кислот. Моррис, Лоренс (Ketone formation by the decarboxylation of α-*n*-decyl substituted glycidic acids. Morris Horton H., Lawrence Carol Jean St.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1692—1693 (англ.)

Утверждения Дарзана (C. r. Acad. Sci, 1932, **195**, 884) о миграции *н*-децилового радикала при декарбоксилировании α-*н*-децил-β,β-диметилглицидной к-ты (**I**) и α-*н*-децил-β-метил-β-фенилглицидной к-ты (**II**) с образованием альдегида не подтвердилось. При декарбоксилировании **I** в действительности получается 2-метилтридеканон-3 (**III**). Наличие окисляющихся $KMnO_4$-загрязнений в продукте декарбоксилирования **I**, вероятно, привело Дарзана к заключению, что им получен альдегид. Вопреки литературным данным (Troell E., Ber. 1928, **61**, 2498; Pointet R., C. r. Acad. Sci, 1909, **148**, 417) этиловый эфир **I** (**IV**) не подвергается перегруппировке при 280—290° с образованием α-кетоэфира. Этиловый эфир **II** вообще получить не удалось.

конденсацией 1 моля этилового эфира α-бромлауриновой к-ты (V) с 1 молем ацетона в присутствии 1,6 моля C_2H_5ONa получен IV (метод см. РЖХим, 1955, 37210), выход 36%, т. кип. 169°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4430, d_4^{20} 0,9128; применение 1 моля *трет*-бутилата калия (получен из 39 *г* K в 800 *мл трет*-бутилового спирта в N_2) дает IV с выходом 70%. IV с 1,5 молями KOH в диэтиленгликоле кипятили 1 час, охладили, вылили в конц. HCl (к-та) со льдом и немедленно экстрагировали эфиром, получена неочищ. и некристаллизующаяся I; к IV добавляли 1 моль C_2H_5ONa в избытке спирта, охладили льдом, добавили точно 1 моль воды и перемешивали 1 час, получен I, т. пл. 43—47°, через 16—20 час. превращается в некристаллизующуюся, вязкую жидкость. В зависимости от метода омыления IV выход III из I при термич. декарбоксилировании составляет 42% (омыление KOH) и 68% (омыление C_2H_5ONa). III имеет т. кип. 133°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4357, d_4^{20} 0,8314, d_4^0 0,8443; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 32,5° (из сп.), семикарбазон, т. пл. 72,5—73°. При попытке получения этилового эфира II из V в присутствии *трет*-бутилата K получено в-во, выход 10%, т. кип. 205°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4853, d_4^{20} 0,9631. Л. В.

6706. К статье «Катализ посредством ионитов». Хельферих (Zum Aufsatz «Katalyse durch Ionenaustauscher». Helfferich F.), Angew. Chemie, 1954, 66, № 12, 327 (нем.)

В дополнение к ранее опубликованной статье (РЖХим, 1955, 21095) сообщаются некоторые патентные данные о приготовлении ионитов и о проведении при их помощи этерификации адипиновой и стеариновой к-т спиртами и гидролиза различных сложных эфиров разб. H_2SO_4. К. П.

6707. Новый способ получения оксиэтиловых эфиров жирных кислот. Беван, Малкин, Смит (A new preparation of glycol monoesters of fatty acids. Bevan T. H., Malkin T., Smith D. B.), J. Chem. Soc., 1955, March, 1043—1044 (англ.)

Предложен новый способ получения 2-оксиэтиловых эфиров жирных к-т $OHCH_2CH_2OCOR$ (I), исключающий возможность образования диэфиров и состоящий в ацилировании $OHCH_2CH_2J$ (II), с последующей заменой атома J на гидроксил. К смеси 0,015 моля II, 10 *мл* сухого C_6H_6 и 2 *мл* пиридина медленно прибавляют 0,015 моля хлорангидрида пальмитиновой к-ты (III) в 15 *мл* сухого C_6H_6, оставляют на 12 час., прибавляют эфир, эфир. р-р промывают разб. HCl, затем р-ром $NaHCO_3$ и высушивают, получают $JCH_2CH_2OCOC_{15}H_{31}$ (IV), выход 93%, т. пл. 55° (из сп.). Аналогично получены другие иодэтиловые эфиры (перечисляются: кислотный радикал, выход в *г*, т. пл. в °C): C_1-$H_{35}CO$, 10,2 (из 4,2 *г* II), 62—63; $C_{13}H_{27}CO$, 8,2 (из 4 *г* II), 46—47; $C_{11}H_{23}CO$, 7,5 (из 4 *г* II), 35—36. Смесь 2 *г* IV, 2,5 *г* $AgNO_2$, 20 *мл* спирта и 2 *мл* воды кипятят 45 мин., фильтруют р-р в горячем состоянии, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток экстрагируют теплым петр. эфиром (т. кип. 60—80°) и вытяжку охлаждают до 0°, получают I ($R = C_{15}H_{31}$) (V), выход 1,4 *г*, т. пл. 52—53° (из петр. эф.). Аналогично получены другие I (перечисляются R, выход в %, т. пл в °C): C_1-H_{35}, 95, 60—61; $C_{13}H_{27}$, 93, 43—43,5; $C_{11}H_{23}$, 91, 31—32. Синтез V осуществлен также следующим образом: 1,9 *г* этиленбромгидрина ацилируют, как описано выше, при помощи 4,2 *г* III, получают 2-бромэтиловый эфир пальмитиновой к-ты (VI), выход 88%, т. пл. 45—46°. Из VI указанным выше способом (с 3 *г* $AgNO_2$) получают V, выход 77%. А. Т.

6708. Отщепление эфирной группы при действии диазометана. Бредерек, Зибер, Кампхенкель (Esterspaltungen mit Diazomethan. Bredereck Hellmut, Sieber Rolf, Kamphenkel Lore), Angew Chemie, 1955, 67, № 13, 347 (нем.)

При обработке большого числа алифатич. и ароматич. ацетатов, в том числе и ацетатов сахара, CH_2N_2 (I) в эфирно-метанольной среде отщепление эфирной группы (р-ция переэтерификации) достигает 70—100%. Эта р-ция не ограничивается ацетилпроизводными, но распространяется и на сложные эфиры других алифатич. и ароматич. к-т. Аналогично протекает р-ция с глицеринтристеаратом и природными жирами. При замене метанола на этанол р-ция переэтерификации протекает значительно хуже. В р-цию необходимо вводить избыток спирта, в то время как I можно применять в небольшом кол-ве, с высшими спиртами р-ция не идет. При переэтерификации фенольных эфиров берется избыток I, так как выделяющийся фенол реагирует с I. Вместо I можно применять $C_2H_4N_2$, но выход при этом значительно меньше. Отщепление эфирной группы происходит под воздействием спирта, а не I. Напр., при р-ции $CH_3COOC_6H_5$ с I в присутствии C_2H_5OH получили анизол и $CH_3COOC_2H_5$. Р-цию переэтерификации можно изобразить ур-нием $R'COOR'' + ROH \xrightarrow{CH_2N_2} R''OH + R'COOR$, где $R = CH_3$ и C_2H_5. М. Э.

6709. β-Окисление при действии перманганата на жирные кислоты. Нёйнхёффер, Ратс (β-Oxydation bei der Einwirkung von Permanganat auf Fettsäuren. Neunhoeffer Otto von, Raths Johannes), J. prakt. Chem., 1955, 2, № 1-2, 84—86 (нем.)

На примере масляной (I), капроновой (II) и энантовой (III) к-т показано, что монокарбоновые алифатич. к-ты при действии разб. щел. р-ра $KMnO_4$ подвергаются окислительному расщеплению с образованием к-т с меньшим числом атомов C; эти к-ты в свою очередь окисляются $KMnO_4$. Окисление происходит по β-углеродному атому с превращением соответствующей метиленовой группы в карбонильную и с декарбоксилированием COOH-группы, что доказывается наличием ацетона в продуктах окисления I. Предполагается, что при окислении более высокомолекулярных к-т образующийся кетон окисляется по длинной алкильной группе, давая к-ту, которая содержит на 3 атома C меньше, чем исходная. Это подтверждено на примере окисления III (но не II). Исследуемые к-ты растворяют в водн. NaOH, доводя до pH 10, в горячий р-р вводят небольшими кол-вами 8%-ный $KMnO_4$ (из расчета 5 *г-атомов* O на 1 *г/моль* жирной к-ты), добавляя каждую последующую порцию по мере использования предыдущей. Реакционную смесь подкисляют, перегоняют к-ты с водяным паром, экстрагируют их эфиром, фракционируют и хроматографируют на бумаге. При окислении к-т получены: из I CH_3COOH и ацетон; пропионовая к-та (IV) отсутствует; из II получены CH_3COOH и I; отсутствуют валериановая к-та (V), I и IV; из III получены CH_3COOH I, IV и V; отсутствует II. Б. М.

6710. Конденсация альдегидов со сложными эфирами кротоновой и сорбиновой кислот. Хуан Яо-цзэн, Ван-Ю-хуай (醛與 α-丁烯酸酯及與 α,γ-己間二烯酸酯的縮合. 黃耀曾, 王有槐), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, 1954, 20, № 1, 1—9 (кит.)

Предложен метод синтеза полиеновых к-т конденсацией эфиров кротоновой (I) или сорбиновой (II) к-т с циклич. альдегидами с последующим гидролизом; метод позволяет в одну стадию вводить боковую цепь с 4 или 6 атомами C с сопряженными двойными связями. Так, конденсацией метилового эфира I с C_6H_5CHO, фурфуролом и с анисовым альдегидом в присутствии метилата Na после гидролиза получены соответственно *цис*-5-фенилпентадиен-1,3-овая-1 к-та (III),

выход 29%, т. пл. 137,5—138, *цис*-5-(2-фурил)-пентадиен-1,3-овая-1 к-та (IV), выход 18%, т. пл. 109—110°, *цис*-(V) и *транс*-(VI) 5-(*п*-метоксифенил)-пентадиен-1,3-овая-1 к-ты (выход 20%); т. пл. V 115—118°, VI, 220—221°. При освещении ртутной лампой в присутствии кристалла J_2 из III и IV получены *транс*-изомеры, а из смеси V и VI—VI. При конденсации же эфира II с C_6H_5CHO получена 7-фенилгептатриен-1,3,5-овая-1 к-та, выход 11%, т. пл. 199°. С. К.

6711. Реакции кетена. IV. О реакции кетена с хлорангидридами кислот в SO_2. Смрт, Беранек, Шорм (Reaktionen des Ketens. IV. Über die Reaktion des Ketens mit Säurechloriden in Schwefeldioxyd. Smrt J., Beranek J., Šorm F.), Сб. чехосл хим. работ, 1955, 20, № 2, 285—289 (нем.; резюме русс.)

См. РЖХим, 1955, 48835.

6712. Об алифатических нитросоединениях. VII. Реакции алифатических нитросоединений с реактивами Гриньяра. Дорнов, Герт, Ише (Umsetzung einiger aliphatischer Nitroverbindungen mit Grignard-Verbindungen. Über aliphatische Nitroverbindungen. VII. Dornow Alfred, Gehrt Hans, Ische Friedrich), Liebigs Ann. Chem., 1954, 585, № 3, 220—229 (нем.)

Описаны р-ции фенилнитрометана (I), этилового эфира нитроуксусной к-ты (II), ω-нитроацетофенона с магнийорганич. соединениями. I образует с алифатич. реактивами Гриньяра (РГ) гидроксиламины структуры $C_6H_5CH_2N(CH)R$ (III), а с ароматич. $C_6H_5CHRN(OH)R$ (IV). К эфир. р-ру 0,32 моля *изо*-C_3H_7MgCl добавляли по каплям р-р 0,1 моля I в 100 *мл* эфира, через 4 часа обрабатывали, как обычно, насыщ. р-ром NH_4Cl; при перегонке получен III (R = *изо*-C_3H_7), т. кип. 114—119°/13 *мм*, т. пл. 79,5 (из петр. эф.), хлоргидрат, т. пл. 121°, пикрат, т. пл. 105,5°. Аналогично проведена р-ция I с C_2H_5MgBr, получены: фракция 85—95°/14 *мм*, из которой выделен хлоргидрат этилбензиламида, т. пл. 179,5° (из сп.-эф.), фракция 117—119°/14 *мм*, из которой получен 2,4-динитрофенилгидразон бензойного альдегида, фракция 157°/14 *мм*, из которой получен бензальдоксим, т. кип. 117,5/14 *мм*. При р-ции I с C_6H_5MgBr (8,5 *г* I в 50 *мл* эфира и эфир. р-р 0,19 моля C_6H_5MgBr) выход IV (R = C_6H_5) 32,5%, т. пл. 127° (из сп.), при этом получено также небольшое кол-во бензофеноноксима. IV (R = C_6H_5) легко окисляется в бензофеноноксим-N-фениловый эфир, т. пл. 220° (из ацетона). В связи с повышенной склонностью I к образованию свободных *аци*-нитросоединений авторы предполагают, что первой ступенью р-ции I с РГ является образование Mg-соли аци-формы, взаимодействием последней с *п*-нитробензоилхлоридом (V) получается 4-нитробензоат бензгидроксамовой к-ты (VI) $C_6H_5-C(=NOH)OCO\cdot C_6H_4NO_2$, образующейся также из *аци*-фенилнитрометилнатрия и V. 26 *г* V в 100 *мл* эфира прибавляли по каплям к эфир. р-ру 20 *г* I, после отгонки эфира остаток растворяли в абс. тетрагидрофуране, нагревали 4 часа, отгоняли р-ритель и разлагали разб. H_2SO_4, нерастворимую часть экстрагировали эфиром. Для извлечения I и образовавшейся *п*-нитробензойной к-ты повторно кипятили с водой; после перекристаллизации получен VI выход 12,5%, т. пл. 172° (из ацетона). Авторы предлагают следующий механизм р-ции I с ароматич. РГ: $C_6H_5CH_2NO_2 + \xrightarrow{C_6H_5MgBr} + C_6H_5MgBr \rightarrow C_6H_5CH{=}N(\rightarrow O)OMgBr + C_6H_6 \longrightarrow$ $\rightarrow C_6H_5CH(C_6H_5)N(OMgBr)_2$ (VII) $\xrightarrow{C_6H_5MgBr} C_6H_5CH(C_6H_5)N(C_6H_5)OMgBr \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH(C_6H_5)N(C_6H_5)OH$ VII $\xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH(C_6H_5){=}NOH$. При р-ции II с РГ и гидролизе образуются в основном оксимы α-кетоноспиртов $HON=CRC(R_2)OH$ и лишь в небольшом кол-ве производные гидроксиламина. Р-ция проводилась взаимодействием 0,143 моля II в 100 *мл* эфира с эфир. р-ром 0,715 моля CH_3MgJ, при перегонке продукта р-ции получили длинные белые иглы оксима $(CH_3)_2C(OH)C(=NOH)CH_3$, выход 42%, т. кип. 101°/12 *мм*, т. пл. 85,5—86° (из бзл.). Авторы предлагают следующий механизм р-ции II с РГ, обусловленный образованием енольной формы II: $NO_2CH_2COOC_2H_5 \rightleftarrows$ $+RMgX \rightarrow RH + ON(\rightarrow O)CH{=}C(OMgX)OC_2H_5 \rightarrow (XMgO)_2$- $NCHRCR_2OMgX \xrightarrow{H_2O} HON{=}CRCR_2OH$; частично р-ция, вероятно, протекает с образованием соли, из которой при гидролизе образуются гидроксиламины $XMgONR$- $CH(MgX)CR_2OMgX \xrightarrow{H_2O} HONRCH_2CR_2OH$. Описаны р-ции II с *изо*-C_3H_7MgCl, этил- и фенилмагнийбромидом; в последнем случае (эфир. р-р 0,75 моля C_6H_5MgBr, р-р 0,15 моля II в 100 *мл* эфира) получены дифенил, бензофенон, трифенилкарбинол. Проводились р-ции ω-нитроацетофенона с *изо*-C_3H_7MgCl и C_6H_5MgBr. В первом случае (р-р 0,33 моля C_3H_7MgCl в 200 *мл* эфира, 12 *г* ω-нитроацетофенона) выделены изобутирофенон, идентифицированный в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 161° (из диоксана), 2,4-динитрофенилгидразон α-окси-α-фенилизовалерианового альдегида, т. пл. 191° (из диоксана) и оксим 2,5-диметил-3-фенилгексанол-3-она-4. Во втором случае (эфир. р-р 0,44 моля C_6H_5MgBr и р-р 0,1 моля ω-нитроацетофенона в 100 *мл* тетрагидрофурана) получен дифенил, бензофенон, выход 32%, трифенилкарбинол. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 11590. Г. М.

6713. Об алифатических нитросоединениях. VIII. Получение и некоторые реакции эфиров α-нитрокоричной кислоты. Дорнов, Менцель (Über Darstellung und einige Umsetzungen von α-Nitrozimtsäureestern. Über aliphatische Nitroverbindungen VIII. Dornof Alfred, Menzel Herbert), Liebigs Ann. Chem., 1954, 588, № 1, 40—44 (нем.)

Изучались р-ции шиффовых оснований с этиловым эфиром нитроуксусной к-ты (I) в присутствии $(CH_3CO)_2O$ (II). Показано, что при этом получаются эфиры α-нитрокоричной к-ты, повидимому, с промежуточным образованием производных эфира α-нитро-β-ацетамидопропионовой к-ты. Эфиры α-нитрокоричной к-ты легко реагируют в присутствии диэтиламина с соединениями, содержащими активную метиленовую группу. При взаимодействии 1,09 *г* фурфурилидентметиламина с 1,32 *г* I и 2,5 *мл* II получен этиловый эфир α-нитро-β-(N-метилацетамидо)-β-(2-фурил)-пропионовой к-ты (III), выход 67%, т. пл. 93,5° (из сп.-петр. эф.). При нагревании III с II отщеплялся N-метилацетамид. К р-ру 8 *г* бензаль-*н*-бутиламина в 10 *мл* II добавлено 6,6 *г* I, через 4 часа смесь вылита в воду; выделен этиловый эфир α-нитрокоричной к-ты (IV), выход 45%, т. пл. 73° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично получены: из 4-хлорбензаль-*н*-бутиламина—этиловый эфир 4-хлор-α-нитрокоричной к-ты (V), выход 59%, т. пл. 69° (из бзл. петр. эф.); из 4-нитробензаль-*н*-бутиламина—этиловый эфир 4,α-динитрокоричной к-ты (VI), выход 67%, т. пл. 108° (из эф.). При прибавлении 0,2 *г* диэтиламина к суспензии 0,005 моля α-нитрокоричного эфира и 0,005 моля соединения с активной метиленовой группой получены в-ва общей ф-лы $C_2H_5OOCCH(R)$-$CH(R')CH(NO_2)COOC_2H_5$ [перечисляются исходные в-ва, R и R' в указанной ф-ле, выход в %, т. пл. °C (р-ритель)]: IV, I, NO_2, C_6H_5, 74, 126 (сп.); V, I, NO_2, *n*-ClC_6H_4, 82,125 (хлф.-петр. эф.); VI, I, NO_2, *n*-$NO_2C_6H_4$, 38,108 (разл., сп.); IV, ацетоуксусный эфир (VII), CH_3CO, C_6H_5, 72,123 (сп.-петр. эф.); V, VII, CH_3CO, *n*-ClC_6H_4, 85,118 (сп.-петр. эф.); VI, VII, CH_3CO,

n-$NO_2C_6H_4$, 65, 104 (разл., сп.); V, цианоуксусный эфир, CN, *n*-ClC_6H_4, 85,124 (разл., сп.-петр. эф.). Из IV и малонового эфира получен диэтиламид 1-нитро-2-фенил-3,3-дикарбэтоксимасляной к-ты, выход 82%, т. пл. 111° (из сп.); из IV и цианистого бензила — этиловый эфир 1-нитро-2,3-дифенил-3-цианмасляной к-ты, выход 83%, т. пл. 118° (из сп.-петр. эф.); из IV и фенилнитрометана — этиловый эфир 1,3-динитро-2,3-дифенилмасляной к-ты (VIII) выход 82%, т. пл. 130° (из сп.). При нагревании диэтиламмониевой соли VIII в спирте с диэтиламином образовался диэтиламид моноэтилового эфира 4-фенилизоксазолинокси-дикарбоновой к-ты, выход 96%, т. пл. 180° (разл., из сп.). Г. М.

6714. **Получение геминальнозамещенных 4-бромбутиламинов. III. 4-бром-3,3-диметилбутиламин.** **Браун, Гьюлик** (The preparation of geminally-substituted 4-bromobutylamines. III. 4-bromo-3,3-dimethylbutylamine. Brown Ronald F., Gulick Norman M. van), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1089—1092 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 3774) получен бромгидрат 4-бром-3,3-диметилбутиламина (I) по схеме: 2,2-диметилянтарный ангидрид (II) →2,2-диметилбутандиол-1,4 (III)→ → 1,4-дибром-2,2-диметилбутан (IV) → N-(4-бром-3,3-диметилбутил)-фталимид (V) → I·HBr. IV с фталимидом калия (VI) обменивает Br только в положении 1; Br в положении 4 (неопентильная группировка) неактивен. Строение I подтверждено тем, что при р-ции с $C_6H_5SO_2Cl$ в водн. NaOH образуется 1-фенилсульфонил-3,3-диметилпирролидин (VII). Были сделаны неудачные попытки синтезировать I другими путями. Так, 4-окси-3,3-диметилбутиламин (VIII) с $SOBr_2$ не дал I. При действии NH_3 на II с последующим восстановлением полученного моноамида в аминоспирт и нагреванием последнего с конц. HBr был получен бромгидрат 4-бром-2,2-диметилбутиламина (IX), а не I, как ожидалось. Строение IX подтверждено рентгенограммой и превращением в VII. Такое направление раскрытия цикла NH_3 не согласуется со стерич. и индукционным эффектами. Замена NH_3 фенилгидразином также не привела к цели, так как при действии $LiAlH_4$ на полученный фенилгидразид к-ты (т. пл. 185—186°) не произошел гидрогенолиз N — N-связи (выделенное в-во (т. кип. 116—128°/27 *мм*) с $(COOH)_2$ образует небольшое кол-во осадка, т. пл. 185°). Ацетат цианогидрина оксипивалинового альдегида не подвергается гидрогенолизу и, следовательно, не превращается в VIII. 3-окси-2,2-диметилпропиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты (X) при нагревании с KCN в водн. спирте не образовал нитрила. В более жестких условиях X превращается в окись диметилтриметилена. Чтобы избежать этого, вместо X используют его 3-метиловый эфир (XI), который с KCN дал 4-метокси-3,3 диметилбутиронитрил (XII), восстановлением XII получают 4-метокси-3,3-диметилбутиламин (XIII), который, однако, не удалось расщепить HBr (к-той) до I. 64 *г* II в 100 *мл* эфира прибавляют к кипящему р-ру 23,7 *г* $LiAlH_4$ в 1 *л* эфира, через 1 час получают III, выход 76%, т. кип. 229—233°. Смесь 70,3 *г* III и 31,4 *мл* пиридина прибавляют к 114 *мл* PBr_3, нагревают 2,5 часа при 130°, выливают на лед, экстрагируют $CHCl_3$ и из экстракта, промытого 1%-ным NaOH и конц. H_2SO_4, выделяют IV, выход 14,5%, т. кип. 108—112°/22 *мм*. 13,3 *г* IV и 10 *г* VI в 60 *мл* диметилформамида нагревают 1.5 часа при ~ 100°, разбавляют 45 *мл* $CHCl_3$ и выливают в воду. Из р-ра в $CHCl_3$, промытого разб. NaOH, после выпаривания $CHCl_3$ и отгонки жидких в-в в вакууме (65°) получают V, выход 52,9%, т. пл. 60—61° (из гексана). Смесь 9 *г* V, 29 *мл* конц. HBr и 29 *мл* CH_3COOH кипятят 5 час., охлаждают и из фильтрата выделяют I·HBr, выход 60%, т. пл. 245—246° (разл., из CH_3CN). Конденсацией оксипивалинового альдегида с CH_3NO_2 в $(C_2H_5)_2NH$ (5 час., ~ 20°) получают нитрогликоль, выход 66%, т. кип. 80—180°/2 *мм*, который нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ переводят в 2,2-диметил-4-нитро-3-бутилацетат, выход 73%, т. кип. 103—115°/2 *мм*. Последний восстановлением $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране превращают в VIII, выход 64%, т. кип. 122—127°/24 *мм*; оксалат, т. пл. 214° (разл.). VIII нагревают с $SOBr_2$ в C_6H_6 и упаривают в вакууме, остаток дал с $C_6H_5SO_2Cl$ следы VII. При р-ции ацетоксипивалинового альдегида (т. кип. 180—188°) с CH_3NO_2 в присутствии CH_3ONa в абс. CH_3OH с низким выходом получен продукт конденсации, т. кип. 95—140°/1 *мм*. II с жидким NH_3 переводят в амид, который при восстановлении $LiAlH_4$ дал аминоспирт, выход 16% т. кип. 117—121°/21 *мм*; при действии реактива Гинсберга образует VII. 0,5 *г* этого аминоспирта нагреванием с 10 *мл* конц. HBr превращают в IX, т. пл. 186—187°. Если на II действуют жидким NH_3 в тетрагидрофуране, то после упаривания и добавления HCl (к-ты) в осадке получают моноамид диметилянтарной к-ты, т. пл. 124—125°, а из органич. р-ра выделяют меньшее кол-во изомерного амида, т. пл. 136—137° (оба из пропанола-2); оба амида при нагревании дают 2,2-диметилсукцинимид, т. пл. 106—108°. Действием *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (XIV) на 2,2-диметилпропандиол-1,3 (XV) (т. пл. 129—131°) в пиридине получают полный эфир гликоля и X (масло). X не изменяется при нагревании 14 час. с KCN в водн. спирте. 3-метокси-2,2-диметилпропанол (т. кип. 150—160°) с XIV в пиридине образует XI. Нагревают XI с KCN в этиленгликоле с одновременной перегонкой, из дистиллата пентаном извлекают XII, выход 10%, т. кип. 165—175°. XII восстанавливают Na и бутанолом-2 в толуоле до XIII, выход бромгидрата 60%. XIII не изменяется при нагревании с конц. HBr и не дает I при кипячении (16 час.) с р-ром HBr в CH_3COOH. В. З.

6715. **Приготовление хлористоводородных алкиламинов с длинной цепью. Мерр, Лестер** (The preparation of long chain alkylamine hydrochlorides. Murr Brown L., Lester Chas T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1684—1685 (англ.)

В связи с наблюдавшимся свойством некоторых алкиламинов подавлять in vitro развитие туберкулезных бацилл был синтезирован ряд первичных алкиламинов с длинной цепью с замещением NH_2 в положениях 1,2 и 3. Амины готовились 3 способами: 1) восстановлением амидов $LiAlH_4$ в эфире в аппарате Сокслета. После нагревания смесь разлагали водой и через осушенный эфирный экстракт пропускали HCl, выпавший осадок перекристаллизовывали из $CHCl_3$, выходы 50—62%; 2) р-цией Гофмана: при сильном перемешивании к р-ру 0,03 моля амида в 27 *г* CH_3OH приливали р-р 1,8 *г* металлич. Na в 75 *г* CH_3OH. Затем, в один прием, добавляли 6 *г* Br_2. Смесь кипятили 10 мин. Выделение амина и получение его хлористоводородной соли проводили обычным путем, выходы 60—78%; 3) р-цией Лейкарта из соответствующих кетонов. Хлористоводородную соль получали кипячением органич. слоя с HCl, выходы 50—63%. Кетоны готовили из соответствующих хлорангидридов к-т с алкилкадмийсоединениями (Cason J., Chem. Revs., 1947, **40**, 22). Были синтезированы амины (R, положение замещения NH_2 т. пл. соли, способ приготовления): C_9H_{19}, 1, 185—186°; 2, 81—82°; 3, 103—104°, (2); $C_{11}H_{23}$, 1, 190—192°; 2, 83—85°; 3, 110—111°, (2); $C_{12}H_{25}$, 1, 185—187°; 2, 91—92°; 3, 109—110°, (1); $C_{13}H_{27}$, 1, 192—193°; 2, 87—88°; 3, 112—113°, (2); $C_{14}H_{29}$, 1, 194—195°; 2, 86—88°; 3, 109—109,5° (1); $C_{15}H_{31}$, 1, 199—200°; 3, 112—114 (2); $C_{16}H_{33}$ 1, 155—156° (1); $C_{17}H_{35}$, 1, 158—160°, (2); $C_{18}H_{37}$, 1, 160—161°, (1). Максим. активность in vitro показали амины, в которых NH_2 связана с цепью из

12 атомов углерода: 1-аминододекан, 2-аминотридекан и 3-аминотетрадекан. В. Э.

6716. Соли полиаминов со свойствами блокировать вегетативные нервные ганглии. Мидзони, Хеннесси, Шолз (Polyamine salts with autonomic blocking properties. Mizzoni R. H., Hennessey M. A., Scholz C. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2414—2417 (англ.)

Синтезированы соли *трис*-диалкиламиноалкиламинов в связи с изучением их способности блокировать вегетативные нервные ганглии. Для получения солей полиаминов использован ряд методов: а) из 10 *г* хлоргидрата 2,2′,2″-*трис*-(хлорэтил)-амина (I) и 33,5 *г* диизопропиламина получены (van Aphen, Recueil. trav. chim., 1947, **56**, 1007) 3,5 *г* тетрахлоргидрата 2,2′,2″-*трис*-(диизопропиламино)-триэтиламина, т. пл. 246,5—247° (из водн. *изо*-C_3H_7OH), наряду с бо́льшим кол-вом осадка. В случае дипропиламина получен только осадок предполагаемого строения $R'_2NCH_2CH_2-NCH_2CH_2N^+(R')_2CH_2CH_2Cl^-$ (II) ($R' = C_3H_7$), т. пл. 194 — 195,5°. Вероятная р-ция: $I \xrightarrow{R'_2NH'} R'_2NCH_2CH_2N(CH_2CH_2Cl)\ CH_2CH_2NR'_2 \rightarrow II$. б) Прямым алкилированием диалкиламиноалкиламина избытком диалкиламиноалкилхлорида с удовлетворительным выходом синтезированы достаточно чистые соли полиаминов. 2,5 моля N,N-диэтилэтилендиамина и 5,25 моля 2-хлортриэтиламина нагревали при перемешивании до наступления интенсивной р-ции. Извлеченное дихлорэтаном из водн. р-ра продуктов р-ции масло перегнали в вакууме и растворяли в безводн. спирте на холоду, обработали спирт. HCl и осадили 45% трихлоргидрата 2,2′,2″-*трис*-(диэтиламино)-триэтиламина, т. пл. 224—226°. Из продуктов р-ции выделен также R^2_2NH [R′=$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$], т. кип. 85—95° /0,3 *мм*, трипикрат, т. пл. 121,5—122,5°. Аналогично синтезированы: $R^2_3N\cdot 3CH_3J$, т. пл. 275°; $R^2[(C_4H_9)_2NCH_2CH_2]_2\cdot 3HCl$, т. пл. 127,5—129,5°; $R^2_2(C_4H_9ONCH_2CH_2)N\cdot 3HCl$, т. пл. 155—157°. Способом (б), но в среде бутанола, получены: $R^2_2R^3N\cdot 3HCl$, т. пл. 230—231°; $R^2_2[(C_3H_7)_2N(CH_2)_3]N\cdot 3HCl\ (2H_2O)$, т. пл. 184—184,5° (из *изо*-C_3H_7OH-бутанона-2); $R^2_2[(CH_3)_2N(CH_2)_3]N\cdot 3HCl$, т. пл 201°; $R^2_2R^3N\cdot 4HCl$, т. пл. 218—220,2°; $R^2_2R^4N\cdot 4HCl$, т. пл. 197—199°; $R^3[(изо\text{-}C_3H_7)_2NCH_2CH_2]_2N\cdot 3HCl$, т. пл. 193—195°; $R^3R^5_2N\cdot 3HCl\ (2H_2O)$, т. пл. 226—228°; $R^4R^5_2N\cdot 4HCl$, т. пл. 270° (разл.); $R^2R^3_2N\cdot 3HCl$, т. пл. 244—247°; $R^2_2[(HOCH_2CH_2)_2N(CH_2)_3]N\cdot 3HCl$, т. пл. 143—144,5°; $R^3_3N\cdot 3HCl$, т. пл. 275° (разл.); $R^2_2[(C_6H_5CH_2)_2N(CH_2)_3]N\cdot 4HCl$, т. пл. 222° (разл.); $R^2_2[(C_2H_5)_2N(CH_2)_5]N\cdot 2H_2PtCl_6\cdot(1H_2O)$, т. пл. 216—217° (разл.); $R^2_2[(C_2H_5)_2NCH_2CHOHCH_2]N\cdot 3HCl(1H_2O)$, т. пл. 207—209°, где $R^3 = (C_2H_5)_2N(CH_2)_3$, $R^4 = (C_4H_9)_2N(CH_2)_3$, $R^5 = C_5H_{10}NCH_2CH_2$. в) 8,2 *г* тетрахлоргидрата 2,2′2″-триаминотриэтиламина, 9,6 *г* Na_2CO_3, 15,6 *г* 37%-ного формалина и 27,8 *г* 90%-ной HCOOH кипятили 18 час., подкислили конц. HCl и упарили досуха. Остаток подщелочили и экстрагировали дихлорэтаном, экстракт обработали HCl (газом), получено 43% $[(CH_3)_2NCH_2-CH_2]_3N\cdot 3HCl\ (1H_2O)$, т. пл. 276—276,5°. Восстановительным метилированием синтезированы также $[(CH_3)_2N(CH_2)_4]_3N\cdot 4HCl$, т. пл. 291 — 292° и $[(CH_3)_2N-(CH_2)_3]_3N\cdot 3CH_3J$, т. пл. 288 —290°. г) Через 48,2 *г* приготовленного из K-соли фталимида и дибромтетраметилена-N-(4-бромбутил)-фталимида, т. пл. 79,5—80° (из сп.), при 150° 6 час. пропускали NH_3, получены 17,5 *г* 4,4′4″-трифталимидотрибутиламина, т. пл. 227—229°, которые гидролизом (конц. HCl, 150°) превращены в $[H_2N(CH_2)_4]N\cdot 4HCl\ (1H_2O)$, выход 7,3 *г*, т. пл. 289—290°. Из NH_3 и 1-(2-хлорэтил)-пиперидина получен $R^5_3N\cdot 3HCl\ (2H_2O)$, т. пл. 249,5—251° (из *изо*-C_3H_7OH). д) Восстановлением γ-диэтиламинобутиронитрила с помощью $LiAlH_4$ в эфире получено 61,4% N,N-диэтилпутресцина, т. кип. 81—86°/14 *мм*. Кипячением р-ра R^2_2NH в CH_3COOH с акрилонитрилом получено 49,8% $R^2_2NCH_2CH_2CN$, т. кип. 104—109°/0,2 *мм*, пикрат, т. пл. 202—203°. Восстановлением нитрила $LiAlH_4$ синтезировано 34,4% $R^2_2[NH_2(CH_2)_3]N$, т. кип. 77—88°/0,1 *мм*, двуводный тетрахлоргидрат, т. пл. 183—185° (из сп.). Кипячением бутанольного р-ра R^2_2NH и γ-хлорбутиронитрила получен $R^2_2N(CH_2)_3CN$, т. кип. 138 — 148°/0,2 *мм*, восстановленный в $R^2_2[NH_2-(CH_2)_4]N\cdot 4HCl$, т. пл. 207 — 210° (из сп.-бутанона-2). е) Из $(H_2NCH_2CH_2)_3N$ и *п*-толуолсульфонилхлорида получен 2,2′,2″-*трис*-(*п*-толуолсульфонамидо)-триэтиламин, т. пл. 105—108° (из сп.), который после алкилирования C_2H_5J (Kurzer, J. Chem. Soc., 1949, 3434) и гидролиза превращен в $(C_2H_5HNCH_2CH_2)_3N\cdot 3HCl$, т. пл. 250—251° (из *изо*-C_3H_7OH-бутанона-2). Синтезированы также $R^2_3N\cdot 4HCl$, т. пл. 193,5 — 195°; $[(CH_3)_2N(CH_2)_4]_3N\cdot 4CH_3J$, т. пл. 269 — 271°; $[(C_2H_5)_2NCH_2CHOHCH_2]NR^2_2\cdot 3CH_3J$, т. пл. 230 — 231° (разл.). Е. З.

6717. Синтез трилона Б в условиях заводской лаборатории. Кривошей П. А., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 5, 554—555

Описано получение ди-Na-соли $(HOOCCH_2)_2NCH_2-CH_2N(CH_2COOH)_2$ (трилона Б) (I) по схеме: $ClCH_2CH_2Cl\ (II) \xrightarrow{+2NH_3} HCl\cdot H_2NCH_2CH_2NH_2\cdot HCl \xrightarrow{+2KOH} H_2NCH_2CH_2NH_2\ (III) \xrightarrow{+4ClCH_2COOH\ (IV)} (HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2\ (V) \xrightarrow{+2NaOH} I$. Смесь из 110 *г* II, 1800 *г* 25%-ного NH_3 и 21 *г* порошкообразного $CuSO_4\cdot 5H_2O$ выдерживают 3 часа при 75—80°, периодически встряхивая ее. Р-р выпаривают, прибавляют к остатку р-р 170 *г* KOH в 700 *мл* воды, удаляют избыток NH_3 нагреванием и отгоняют воду и III досуха из колбы Вюрца. Дистиллат смешивают с р-ром 93 *г* IV в небольшом кол-ве воды, добавляют р-р 41 *г* NaOH в 118 *г* воды и р-р 52 *г* безводн. Na_2CO_3 в 180 *мл* воды. Смесь нагревают 8—10 час. при 90°, подкисляют 118 *г* HCl (*d* 1,16), V отфильтровывают и сушат при 100°. Р-ры I готовят, добавляя к водн. взвеси V рассчитанное кол-во р-ра NaOH. В. В.

6718. Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение IV. α-Метил- и α,β-диметил-γ-диалкиламинопропиловые эфиры двузамещенных уксусных кислот. Мнджоян А. Л., Докл. АН АрмССР, 1955, **20**, № 4, 127—131 (резюме арм.)

С целью получения препаратов с холинолитич. свойствами синтезирован ряд аминоэфиров двузамещенных уксусных к-т. В качестве алканоламинной компоненты применены α-метил- и α,β-диметил-γ-диалкиламинопропанолы. Синтезированы соединения общей ф-лы: $R'R''CHCOOCH(CH_3)CH_2CH_2NR_2$ (I) и $R'R''CHCOOCH(CH_3)CH(CH_3)CH_2NR_2$ (II). I(R′=R″=C_6H_5, $R = CH_3$), выход 74,5%, т. кип. 187,5—188°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5330, d_4^{20} 1,0337; I ($R' = R'' = C_6H_5$, $R = C_2H_5$), выход 98%, т. кип. 197°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5238, d_4^{20} 1,0145;

I ($R' = C_6H_5CH_2$, $R'' = C_6H_5$, $R = CH_3$), выход 70%, т. кип. 208—209°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5223, d_4^{20} 1,0194; I ($R' = C_6H_5CH_2$, $R'' = C_6H_5$, $R = C_2H_5$), выход 75,2%, т. кип. 219—220°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5172, d_4^{20} 0,9978; I ($R' = R'' = C_6H_5CH_2$, $R = CH_3$), выход 72,3%, т. кип. 207—208°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5248, d_4^{20} 1,0068; I ($R' = R'' = C_6H_5CH_2$, $R = C_2H_5$), выход 81,4%, т. кип. 212—213°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5190, d_4^{20} 0,9902; II ($R' = R'' = C_6H_5$, $R = CH_3$), выход 60%, т. кип. 190—191/3 *мм*, n_D^{20} 1,5293, d_4^{20} 1,0263; II ($R' = R'' = C_6H_5$, $R = C_2H_5$), выход 83,9%, т. кип. 192°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5210, d_4^{20} 1,0049; II ($R' = C_6H_5CH_2$, $R'' = C_6H_5$, $R = CH_3$), выход 80,2%, т. кип. 190—191°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5145, d_4^{20} 1,0132; II ($R' = C_6H_5CH_2$, $R'' = C_6H_5$, $R = C_2H_5$), выход 86%, т. кип. 199—199,5°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5110, d_4^{20} 0,9991; II ($R' = R'' = C_6H_5CH_2$, $R = CH_3$), выход 89,8%, т. кип. 207—208°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5216, d_4^{20} 0,9977; II ($R' = R'' = C_6H_5CH_2$, $R = C_2H_5$), выход 89,7%, т. кип. 213°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5201, d_4^{20} 1,0015. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 797. Н. К.

6719. Исследование в области производных двузамещенных уксусных кислот. Сообщение V. β-Диалкиламиноэтиловые эфиры *n*-алкоксифенилуксусных кислот. Миджоян А. Л., Миджоян О. Л., Оганджанян Н. М., Докл. АН АрмССР, 1955, 20, № 5, 181—184 (резюме арм.)

Для изучения связи между строением и биологич. активностью синтезированы β-диалкиламиноэтиловые эфиры *n*-алкоксифенилуксусных к-т $n\text{-}ROC_6H_4CH_2\text{-}COOCH_2CH_2NR'_2$, где $R' = CH_3$ (I), C_2H_5 (II). Получены следующие I (последовательно перечисляются значения R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}, т. пл. иодметилата и иодэтилата): CH_3, 78,155/2, 1,5070, 1,0801, 115—116, 108—110; C_2H_5, 66,6, 155—156/1, 1,4980, 1,0521, 130—131,—; C_3H_7, 87,160—161/2, 1,4984, 1,0447, 119—120,—; *изо*-C_3H_7, 64,5, 150—151/2, 1,4944, 1,0268, 131—132,—; C_4H_9, 88,8, 136/0,5, 1,4938, 1,0264, 127—128,—; *изо*-C_4H_9, 70,3, 138—140/0,5, 1,4922, 1,0230, 134—135,—. Получены следующие II: CH_3, 80, 164—165/2, 1,5006, 1,0524,—, 75—76; C_2H_5, 65,6, 170/1, 1,5047, 1,0470,—, 76—78; C_3H_7, 69,6, 170—171/0,5, 1,4950, 1,0215,—,—; *изо* C_3H_7, 77,2, 155—156/1, 1,4911, 1,0187,—,—; C_4H_9, 65,0,176/1, 1,4917, 1,0095,—, 89—90; *изо*-C_4H_9, 84,175/05, 1,4902, 1,0037,—,—. А. Д.

6720. Синтез аммонийных производных аминоалкиловых эфиров карбоновых кислот. I. Ёсида, Ивасигэ (カルボン酸アルカミンエステルアンモニウム塩の合成研究. 第 1 報. 吉田茂, 岩重忠博), **藥學雜誌**, Якугаку дзасси. J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 6, 605—607 (япон.)

Получены некоторые сложные эфиры иодметилата β-диэтиламиноэтанола. 2,5 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ в 3 *мл* C_6H_6 и 3 *г* CH_3Br в 10 *мл* C_6H_6 оставляют на 12 час. в запаянной трубке, выход $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2CH_3Br$ (I) 3,3 *г*, т. пл. 183—185° (из сп.-эф.). 40 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ и 143 *г* 28%-ного р-ра CH_3Br в C_6H_6 оставляют на 12 час. в запаянной трубке, р-р декантируют, остаток промывают эфиром; выход $HOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2CH_3Br$ (II) 68 *г*; II. $AuCl_3 \cdot 4H_2O \cdot HCl$, т. пл. 215—217°. 13 *г* II и 37 *г* 64%-ной HBr нагревают 12 час. при 140—160° в запаянной трубке, обрабатывают водой, фильтруют через уголь, фильтрат упаривают, выход $BrCH_2CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3Br$ (III) 9 *г*, т. пл. 220—224° (разл., из сп.-эф.). 0,75 *г* II в 15 *мл* воды и 8 *г* C_6H_5CH = CHCOOAg встряхивают 20 мин. в запаянной трубке, фильтрат упаривают в вакууме, получают C_6H_5CH= = $CHCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3Br$, пикрат, т. пл. 116—117°. Аналогично из 0,6 *г* III и 1,1 *г* 9-ксантенацетата Ag получен бромметилат β-диэтиламиноэтилового эфира ксантенуксусной-9 к-ты, пикрат, т. пл. 93—94°. Из 1,1 *г* III и 1,5 *г* Ag-соли 9-ксантенуксусной к-ты получено 1,3 *г* иодметилата β-диэтиламиноэтилового эфира 9-ксантенкарбоновой-9 к-ты, т. пл. 173—174° (из сп.-эф.).

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 10582. K.Kitsuta

6721. Избирательное действие алюмогидрида лития при восстановлении α-диалкиламинонитрилов. Вельвар (Sur l'orientation de l'action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium dans la réduction des a (dialcoulamino)-nitriles. Welwart Zoltan), Congr. internat. aluminium, 1954, 1 juin, 97—101 (франц.)

Обзор. Библ. 24 назв. Я. К.

6722. К изучению диацилполисульфидов. Беме, Циннер (Zur Kenntnis der Diacyl-polysulfide. Böhme Horst, Zinner Gerwalt), Liebigs Ann. Chem., 1954, 585, № 2, 150—153 (нем.)

Изучено получение и свойства ряда соединений класса диацилполисульфидов. К 13,8 *г* тиобензойной к-ты (I) в 100 *мл* абс. эфира при сильном перемешивании прибавляют по каплям 11 CH_3COSCl в 100 *мл* абс. эфира при охлаждении льдом (не выше 5°), оставляют на 1 час при ~20°, промывают содой, водой, сушат $CaCl_2$. Выход ацетилбензоилдисульфида (II) 91%, т. пл. 50° (из хлф.-петр. эф.). 6,5 *г* II в 50 *мл* CH_3OH оставляют на 10 дней при ~20°, выпавшие кристаллы промывают эфиром, выход дибензоилдисульфида (III) 90%, т. пл. 136° (из хлф.-петр. эф.). 2,2 *г* II в 100 *мл* 1 н. HCl (в абс. сп.) оставляют на 24 часа, отфильтровывают S (88%), смешивают фильтрат с избытком 0,1 н. J_2 и 100 *мл* воды, встряхивают с хлороформом. Хлороформный р-р промывают тиосульфатом, водой, сушат Na_2SO_4. Добавлением петр. эфира выделяют из упаренного р-ра III, т. пл. 134—136° (из хлф.-петр. эф.). Из 8 *г* тиоуксусной к-ты (IV) и 14,5 *г* ацетилдитиохлорида (V) в абс. эфире получен диацетилтрисульфид (VI), выход 84%, т. кип. 86—90°/0,01 *мм*, т. заст. —25°, т. пл. —5°, —3°, n_D^{20} 1,6000, d_4^{20} 1,3504. К 18,5 *г* VI в 100 *мл* CCl_4 медленно прибавляют по каплям 8 *г* Cl_2 в 100 *мл* CCl_4 при —15°, —5°, отгоняют CCl_4 и хлористый ацетил и оставшийся ацетилтритиохлорид (VII) перегоняют из кварцевой аппаратуры, обработанной HCl, выход 66%, т. кип 65—75/0,01 *мм*. Из 7,5 *г* метилмеркаптана и 18 *г* VII. в абс. эфире при —15°, —10° получен метилацетилтетрасульфид, выход 81%, желтое масло, т. кип. 80—90°/0,01 *мм* (из кварца). Этилацетилтетрасульфид получен аналогично из 6,5 *г* этилмеркаптана и 18 *г* VII, выход 61%, желтое масло, т. кип. 110—115°/0,01 *мм* (из кварца), n_D^{20} 1,6229, d_4^{20} 1,3105. Из 2 *г* IV и 4,2 *г* VII в абс. эфире получен диацетилтетрасульфид (VIII), выход 63%, т. кип. 110—115°/0,1 *мм* (из кварца) n_D^{20} 1,6420. VIII получен также встряхиванием 7,8 *г* V в 50 *мл* CCl_4 с 9 *г* KJ в 80 *мл* воды с последующим, стоянием 1 час. VIII экстрагируют CCl_4, промывают тиосульфатом, водой, сушат $CaCl_2$, обработанным HCl, выход 60%, вязкое желтое масло, т. кип. 110—115°/0,01 *мм* (из кварца), n_D^{20} 1.6428. При сольволизе II, катализированном HCl, отщепляется только одна ацильная группа. Расщепление II идет через бензоилгидродисульфид, который, теряя S, превращается в I (идентифицирована окислением иодом в IV). Провести сольволиз в присутствии свободного J_2

не удалось. Ни в одном случае при сольволизе II не был выделен дибензоилтетрасульфид. Диацетилдисульфид при сольволизе отщепляет обе ацильные группы. Сольволиз III установить не удалось. Т. Д.

6723. Свойства сульфонильной группы. XXXIX. Винилогия сульфонильных соединений. I. Баккер, Стратинг, Хазенберг (Vinylogie chez les composés de sulfonyle. I. Propriétés du groupe sulfonyle XXXIX. Backer H. J., Strating J., Hazenberg J. F. A.), Recueil trav. chim., 1953, **72**, № 9—10, 813—824 (франц.)

Реакционная способность концевого атома Cl в $(CH_3)_3CSO_2CClCHCl$ (I) напоминает таковую у Cl в $(CH_3)_3CSO_2Cl$, винилогом которого является I. Для получения I синтезируют $(CH_3)_3CSCClCHCl$ (II), выход 58,5%, т. кип. 74,5°/13 *мм*, n_D^{20} 1,490, действием $Cl_2C=CHCl$ (избыток 25%, кипячение 4 часа) на $NaSC(CH_3)_3$, наряду с II получают $[(CH_3)_3CSC\equiv]_2$, т. пл. 40° (из сп.). При окислении 0,25 моля II в 100 *мл* CH_3COOH гидроперекисью ацетила (III) (из 150 *мл* CH_3COOH, 60 *мл* H_2O_2 и 5 *мл* H_2SO_4) 24 часа при 0° и несколько дней при 28—30° получают I, выход 82%, т. пл. 71—72° (из петр. эф.). Р-р 0,03 моля II в 5 *мл* CH_3COOH окисляют III (из 0,03 моля H_2O_2, 16 *мл* CH_3COOH и 0,5 *мл* H_2SO_4) 24 часа при 0° и получают $(CH_3)_3CSOCCl=CHCl$, выход 57%, т. пл. 84—85° (из петр. эф.). При р-ции 0,05 моля I с CH_3ONa (из 0,05 *г-атома* Na в 75 *мл* CH_3OH) 1,5 часа при 0° и 30 мин. при 20° получают $(CH_3)_3CSO_2CClHCH(OR)_2$ (IV, R = CH_3), т. пл. 65,5—66° (из петр. эф.), и $(CH_3)_3CSO_2CCl=CHOR$ (V, R = CH_3), т. пл. 83,5—84° (из воды). V (R = CH_3) при действии CH_3ONa в среде CH_3OH образует IV (R = CH_3). Из 0,01 моля I и 0,0125 моля C_2H_5ONa или спирт р-ра KOH при т-ре не выше 25° получают IV (R = C_2H_5), выход 47%, $n_D^{20,5}$ 1,474. I и $(CH_3)_3CONa$ при нагревании в $(CH_3)_3COH$ дает V (R = $(CH_3)_3C$), выход 0,35 *г*, т. пл. 109—110° (из петр. эф.). При нагревании 0,02 моля I с C_6H_5ONa (из 0,02 *г-атома* Na и 15 *мл* фенола) в запаянной трубке (60 час. при 45° и 24 часа при 60°) получают V (R = C_6H_5), выход 80%, т. пл. 89,5—90° (из метанола). Гидролиз IV (R = CH_3) при нагревании с конц. HCl (30 мин., 70°) дает $(CH_3)_3CSO_2CCl=CHOH$ (VI), т. пл. 98—103,5° (из хлф. и петр. эф.). Загрязненный VI получают также при действии водн. р-ра KOH на р-р I в диоксане. Нагревание VI с 2 н. NaOH (80°, 10 мин.) дает $(CH_3)_3CSO_2CH_2Cl$, выход 67%, т. пл. 83—84°. Аналогично разлагаются I и IV. При действии на VI CH_2N_2 в эфирном р-ре получают V (R = CH_3), выход 73%. Из I и водн. р-ра Na_2S или KSH получают $(CH_3)_3CSO_2CCl=CH)_2S$ (VII), т. пл. 257—258° (разл.; из петр. эф.), окисление которого пербензойной к-той в $CHCl_3$ дает $(CH_3)_3CSO_2CCl=(CH)_2SO$, т. пл. 185—186° (разл.). Нагревание I при 80° в трубке 100 час. с $NaHSO_3$ приводит к образованию $(CH_3)_3CSO_2CCl=CHSO_3H$, выделенной в виде стрихниновой соли. При р-ции I с CH_3SNa (3 часа, в р-ре CH_3OH, саморазогрев. до 35°) получают $(CH_3)_3CSO_2CCl=CHSR$ (VIII, R = CH_3), выход 42%, т. пл. 84,5—85° (из CH_3OH). Аналогичным образом из I (5,42 *г*) получают VIII [R = $(CH_3)_3C$], выход 6 *г*, т. пл. 99—100°, VIII (R = C_6H_5), выход 75%, т. пл. 79,5—80,5°, VIII (R = *n*-$CH_3C_6H_4$), выход 49%, т. пл. 82,5—83° (из петр. эф.). Окисление VIII (R = CH_3) в $CHCl_3$ пербензойной к-той (2 часа при 0°, 12 час. при 20°) дает $(CH_3)_3CSO_2CCl=CHSO_2R$ (IX, R = CH_3), т. пл. 111—111,5° (*цис*-форма). Этим путем получают IX (R = $(CH_3)_3C$), т. пл. 139—140,5°, IX (R = C_6H_5), т. пл. 115,5—116°, и IX (R = *n*-$CH_3C_6H_4$), т. пл. 129—130°. Действие RSO_2Na на I приводит к образованию IX. Нагревают р-р I в 30 *мл* абс. спирта с CH_3SO_2Na в течение 1,5 часа и получают IX (R = CH_3), т. пл. 141—143,5° (сп. и петр. эф.) (*транс*-форма). Аналогично проводят р-цию I с $C_6H_5SO_2Na$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Na$. При действии на VIII (R = *n*-$CH_3C_6H_4$) 1 н. р-ра NaOH (100°) происходит расщепление с образованием *n*-$CH_3C_6H_4SO_2CH=CHOH$, т. пл. 137—138° (из сп.). При действии на VIII (R = *n*-$CH_3C_6H_4$) пиперидина р-ция проходит с саморазогреванием и получаются $(CH_3)_3CSO_2CCl=CHNC_5H_{10}$, т. пл. 102—105°, и его стереоизомер, т. пл. 80—81°. Р-р 4,34 *г* I в 15 *мл* абс. спирта нагревают 3 часа с 2,94 *г* KSCN и получают 2,5 *г* $(CH_3)_3CSO_2CCl=CHSCN$, т. пл. 135,5—136°. При р-ции I с тиомочевиной образуется $(CH_3)_3CSO_2CCl=CHSC(=NH)(NH_2)\cdot HCl$, т. пл. 195—200°, который при действии оснований в спирт. р-ре образует VII. Сообщение XXXVIII см. РЖХим, 1954, 41099. С. И.

6724. Свойства сульфонильной группы. XL. Винилогия сульфонильных соединений II. Баккер, Стратинг, Хазенберг (Vinylogie chez les composés de sulfonyle II (Propriétés du groupe sulfonyle XL). Backer H. J., Strating J., Hazenberg J. F. A.), Recueil trav. chim., 1953, **72**, № 9—10, 833—839 (франц.)

Свойства $(CH_3)_3CSO_2CCl=CHCl$ (I) (см. реф. 6723) напоминают свойства $(CH_3)_3CSO_2Cl$, винилогом которого он является. Концевой атом Cl весьма активен по отношению к азотистым соединениям. При пропускании NH_3 в спирт. р-р I (1 час) получают $RCCl=CHN_2$ [R везде $(CH_3)_3CSO_2$], выход 99,5%, т. пл. 208—209°. I и NH_2CH_3 в спирт. р-ре (кипячение 30 мин.) дает $RCCl=CHNHCH_3$, т. пл. 133,5—134,5° (из сп.), который при действии $NaNO_2$ в р-ре CH_3COOH (0°, 2 часа) дает $RCCl=CHN(NO)(CH_3)$, т. пл. 73,5—74,5° (из сп.). При действии $C_5H_{11}N$ на р-р I в C_6H_6 получают $RCCl=CHNC_5H_{10}$ (II), выход 53%, т. пл. 80,5—81° (из петр. эф.), являющийся стереоизомером в-ва, полученного при действии $C_5H_{11}N$ на $RCCl=CHSC_6H_4CH_3$-*n* и имеющего т. пл. 102—105°. II также получают при действии $C_5H_{11}N$ на $RCCl=CHOR'$ (где R' = CH_3, $(CH_3)_3C$, C_6H_5). При кипячении I с избытком анилина в спирт. р-ре в течение 2 час. образуется $RCCl=CHR''$ (III, R' = NHC_6H_5), выход 95%, т. пл. 144—144,5° (из сп.). Аналогичным образом получены следующие III: (R'' = $NHC_6H_4CH_3$-*n*), т. пл. 162,5—163° (из сп.), R'' = $NHC_6H_4NO_2$-*м*, т. пл. 178—179°, и R'' = $N(CH_3)(C_6H_5)$, выход 56%, т. пл. 133 — 134,5° (из сп.). I с пиридином в C_6H_6 дает $(RCCl=CHNC_5H_5)Cl$, выход 88%, т. пл. 159—161°. При р-ции I с $CH_3SO_2CH_2CN$ в спирте в присутствии C_2H_5ONa получают $RCCl=CHCH(CN)SO_2CH_3$, выход 45%, т. пл. 130° (разл.; из CH_3COOH). I с $(CH_3SO_2)_2CHNa$ в спирт. р-ре (кипячение 4 часа) дает $RCCl=CHCH(SO_2CH_3)_2$, выход 9%, т. пл. 137—138° (разл., из CH_3COOH). При р-ции I с C_6H_5MgBr получают $RCCl=CHC_6H_5$, т. пл. 114,5—115° (из петр. эф.), и небольшое кол-во дифенила. При восстановлении I Zn и HCl получены $RCCl=CH_2$ (IV), т. пл. 39—40°, т. кип. 95°/7,5 *мм*, $RCH=CH_2$ (V), т. пл. 75,5—76° (из петр. эф.), и смесь дисульфонов, из которой выделен RCH_2CH_2R (VI), т. пл. 230—231° (сублимирован в вакууме). V и VI с $C_5H_{11}N$ образуют $RCH_2CH_2NC_5H_{10}$, т. пл. 81—83°, пикрат, т. разл. ~ 200°. Неочищ. смесь дисульфонов с $C_5H_{11}N$ образует $RCH=CHNC_5H_{10}$, т. пл. 116,5°, вероятно, за счет присутствия в смеси $RCH=CHR$. IV с $C_5H_{11}N$ дает $RCHClCH_2NC_5H_{10}$, т. пл. 53—54°, пикрат, т. разл. ~170°. С. И.

6725. Свойства сульфонильной группы XLI. Присоединение нуклеофильных реагентов к *бис*-(третбутилсульфонил)-ацетилену. I. Баккер, Стратинг (Additions nucleophiles au *bis*-tertiobutyl-sulfonyl-acetylene. I. Propriétés du groupe sulfonyle XLI. Backer H. J., Strating J.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 8, 565—568 (франц.)

Взаимодействием стехиометрич. кол-в трихлорэтилена (I) и *трет*-бутилмеркаптида Na (II) получен *бис*-(*трет*-бутилтио)-ацетилен (III). Осуществлен также синтез III из *цис*-α, β-дихлорэтилена (IV) и I обработкой продукта р-ции-1,2-*бис*-(*трет*-бутилтио)-этена (V) — бромом, а затем спиртовой щелочью. III превращен окислением пербензойной к-той (VI) в *бис*-(*трет*-бутилсульфонил)-ацетилен (VII). Показано, что к VII легко присоединяются по тройной связи эквимолекулярные кол-ва нуклеофильных реагентов — алифатич. спиртов и меркаптанов, тиофенола, а в присутствии следов фенолята Na также и фенола. *Трет*-C_4H_9OH не присоединяется к VII. К р-ру C_2H_5ONa (из 1 *г-атома* Na и 350 *мл* абс. спирта) добавляют 1 моль *трет*-бутилмеркаптана (VIII) и затем медленно, при перемешивании и кипячении р-ра, $^1/_3$ моля I, кипятят 3 часа, выливают в 1500 *мл* воды и экстрагируют эфиром. Перегонкой в вакууме получают 22,3 *г* в-ва с т. кип. 80—85°/15 *мм*, представляющего собой, повидимому, $(CH_3)_3CSCCl{=}CHCl$, а остаток кипятят с р-ром 17 *г* KOH в 17 *мл* воды и 100 *мл* спирта и выливают в воду. Выделившееся масло высушивают, добавляют CH_3OH, сильно охлаждают и получают III, выход 28%, т. пл. 40° (из метанола). К р-ру C_2H_5ONa (из 2 *г-атомов* Na и 800 *мл* абс. спирта) добавляют 2 моля VIII и затем медленно, при перемешивании и кипячении р-ра, 1 моль *цис*-IV (полученного из *транс*-IV в присутствии Br_2 облучением УФ-светом), кипятят 6 час., выливают в воду, экстрагируют эфиром и получают 73 *г* V, т. кип. 120—122°/15 *мм*, т. пл. 56—57°. К р-ру 0,01 моля V в 15 *мл* $CHCl_3$ добавляют р-р 0,01 моля Br_2 в 15 *мл* $CHCl_3$. После отгонки в вакууме $CHCl_3$ добавляют к остатку спирт. р-р 0,02 моля KOH, кипятят $^1/_2$ часа, выливают в воду и экстрагируют эфиром III, т. пл. 38—40°. К р-ру 0,01 моля III в 30 *мл* $CHCl_3$ медленно приливают (при охлаждении льдом и солью) 80 *мл* 1 н. р-ра VI (0,04 моля) в $CHCl_3$ и поддерживают 2 часа, т-ру $<0°$; затем дают подняться т-ре до 20° и через 2 часа промывают р-ром $KHCO_3$, отгоняют $CHCl_3$ в вакууме и получают 2 *г* VII, т. пл. 145—146° (из *трет*-C_4H_9OH). При попытке перекристаллизовать VII из метанола получен 1-метокси-1,2-*бис*-(*трет*-бутилсульфонил)-этен $(CH_3)_3CSO_2C(OCH_3){=}CHSO_2C(CH_3)_3$ т. пл. 127—128°. Аналогично получены следующие производные 1,2-*бис*-(*трет*-бутилсульфонил)этена (перечисляются заместители и т. пл. в °C): 1-этокси-, 107,5—108,5 (из водн. сп.); 1-метилтио-, 121—128 (из сп.); 1-изопропилтио-, 116—123 (из сп. петр. эф.); 1-*трет*-бутилтио-, 110—115 (из сп. петр. эф.); 1-фенилтио, 150—155 (из метанола или сп.); 1-феноксн-, 197—197,5 (из водн. сп.). Растянутые интервалы т-р плавления тиоэфиров (несмотря на удовлетворительные результаты анализов) указывают, возможно, на наличие смесей *цис*- и *транс*-изомеров. Р. С.

6726. Свойства сульфонильной группы. XLII. α-Замещенные производные метилсульфонилацетонитрила. Дейкстра, Баккер (α-Substituted methylsulphonylacetonitriles. (Properties of the sulphonyl group. XLII). Dijkstra R., Backer H. J.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 8, 569—574 (англ.)

Описано получение и некоторые свойства производных метилсульфонилацетонитрила (I) по схеме: $XCH_2CN + CH_3SO_2Cl \xrightarrow{RONa} XCH(SO_2CH_3)CN$, где $X = CH_3SO_2$ (II), $X = C_2H_5CO_2$ (III), $X = C_6H_5SO_2$ (IV), $X = CH_3S$ (V), $X = CH_3SO$ (VI), $X = CN$ (VII). Описано также получение исходных продуктов синтеза указанных в-в. I был получен при приливании р-ра 0,33 моля CH_3SCH_2CN (VIII) в 33 *мл* лед. CH_3COOH к р-ру 80 *мл* 34%-ной H_2O_2 в 132 *мл* лед. CH_3COOH и 5,6 *мл* H_2SO_4 (РЖХим, 1953, 6437). VIII был получен при добавлении к охлажд. р-ру CH_3SNa (из 1 *г-атома* Na и 1,1 моля CH_3SH в 300 *мл* CH_3OH) 1 моля $ClCH_2CN$ с последующей перегонкой р-ра, отделенного от выпавшего NaCl, выход 83%, т. кип. 72°/30 *мм*. Аналогичным образом из 0,55 моля C_6H_5SH и 0,5 *моля* $ClCH_2CN$ получен $C_6H_5SCH_2CN$ (IX), выход 74%, т. кип. 146—147°/14 *мм*, который при помощи H_2O_2 по описанной выше для I методике был окислен до $C_6H_5SO_2CH_2CN$ (X), выход 88%, т. пл. 112,5—113° (из CH_3COOH). К р-ру 0,1 моля I и 0,2 моля C_2H_5ONa в 100 *мл* CH_3OH медленно добавляли 0,1 моля CH_3SO_2Cl (XI). Смесь нагревали 1 час, охлаждали, выпавшую Na-соль II промывали спиртом, растворяли в 70 *мл* воды, водн. р-р обесцвечивали углем, фильтровали и к нему добавляли 9 *мл* конц. HCl, через 24 часа кристаллы II отделяли и промывали 2 н. HCl, выход II 63%, т. пл. 153—156° (из CH_3COOH). III получен добавлением к охлажд. р-ру 0,2 моля C_2H_5ONa и 0,2 моля $C_2H_5CO_2CH_2CN$ (XII) в 80 *мл* спирта 0,1 моля XI; р-р фильтровали, спирт удаляли в вакууме, осадок и остаток после отгонки спирта растворяли в воде, водн. р-р экстрагировали эфиром для удаления не вошедшего в р-цию XII и обрабатывали конц. HCl, выделившееся масло отделяли, растворяли в этилацетате; этот р-р обесцвечивали углем и фильтровали, при добавлении к фильтрату петролейного эфира выпадали кристаллы III, выход 72%, т. пл. 46—47°. IV получен при медленном добавлении к охлажд. р-ру 0,17 моля X и 0,34 моля C_2H_5ONa в 170 *мл* спирта 0,17 моля XI с последующим нагреванием смеси 1 час; избыток спирта отгоняли в вакууме, к остатку добавляли 600 *мл* воды, водн. р-р обесцвечивали углем и фильтрат обрабатывали 100 *мл* конц. HCl, выпавший продукт отделяли, растворяли в разб. NaOH, вновь р-р обесцвечивали углем и фильтрат подкисляли HCl (к-той), выпавший продукт отделяли и сушили в вакууме, выход IV 66%, т. пл. 153,5—154° (из подкисленной воды). V был получен при добавлении к суспензии 0,3 моля I и 0,32 моля $CH_3SOSOCH_3$ в 200 *мл* CH_3OH р-ра CH_3ONa в CH_3OH (из 6,9 *г* Na и 95 *мл* CH_3OH) при 0°; выделившийся при охлаждении V (выход 77%) промывали спиртом и водой, растворяли в разб. NaOH и высаживали HCl (к-той), т. пл. 104,5—105°. При обработке суспензии 0,1 моля V в 200 *мл* CH_3COOH смесью 12 *г* 32%-ной H_2O_2 и 3 *мл* H_2SO_4 при 15° и выдерживании смеси 24 часа выход VI 31%, т. пл. 112,5—113,5° (разл., из *изо*-C_3H_7OH). Хлоргидрат VII (XIII) получен при добавлении 0,1 моля XI к р-ру 0,2 моля $CH_2(CN)_2$ (XIV) и 0,2 моля C_2H_5ONa в 80 *мл* абс. спирта и нагревании на водяной бане (15 мин.), выход 51%, при 120° медленно разлагается. XIII получен и при медленном добавлении к р-ру 0,3 моля XIV и 0,3 моля XI в 100 *мл* воды р-ра 0,6 моля NaOH в 120 *мл* воды; по окончании р-ции добавлено 80 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), р-р экстрагировали 60 *мл* этилацетата, эфир. вытяжку встряхивали с 60 *мл* воды, содержащей $NaHCO_3$, полученный водн. р-р фильтровали, смешивали со 120 *мл* HCl (к-ты), выпавшие за 12 час. кристаллы XIII отделяли и сушили, выход XIII 73%. XIII получен также при медленном добавлении к р-ру 0,1 моля I и 0,2 моля C_2H_5ONa в 100 *мл* абс. спирта 0,1 моля BrCN в 10 *мл* эфира, выход XIII 47%. При действии на Na-соль VII к-ты получен VII, выход 21%, т. пл. 88,5—89,5° (из этилацетата, петр. эф.); получена Ag-соль VII. При стоянии, а особенно при нагревании VII полимеризуется. Полученные производные I представляют собой сильные к-ты. Значения pH для 0,1 н. р-ров II, III, IV, VI, VII и XIII колеблются в пределах 2,02—2,1 (для 0,1 н. р-ра HCl pH 2,03). Р. С.

6727. Свойства сульфонильной группы. XLIII. Именопроизводные метилсульфонилацетонитрила. Дейкстра, Баккер (Imenes derived from methylsulphonyl-acetonitrile (Properties of the sulphonyl group.

XLIII). Dijkstra R., Backer H J.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 8, 575—581 (англ.)

При действии CH_2N_2 (I) на соединения типа (II а—г) (где X является электроотрицательной группой) образуются соответствующие имены (III а—в). По мере уменьшения электроотрицательности X образуются как III, так и С-метильные производные (IV а, в, г), а для достаточно слабоэлектроотрицательных X только IV.

$$CH_3SO_2CHXCN\ \mathbf{II} \xrightarrow{CH_2N_2} \begin{cases} CH_3SO_2CX=C=N(CH_3)\ \mathbf{III} \\ CH_3SO_2CX(CH_3)CN\ \mathbf{IV} \end{cases}$$

IIа, IIIа, IVа $X = CH_3SO_2$; **IIб, IIIб** $X = C_6H_5CO_2$; **IIв, IIIв, IVв** $X = C_6H_5SO_2$; **Iг, IVг** $X = CH_3SO$

Механизм взаимодействия I и II обсуждается с позиций теории резонанса. Приведены данные УФ- и ИК-спектров полученных соединений. **IIIа** получен при действии на 0,069 моля **IIа** в 250 *мл* безводн. этилацетата эфир. р-ра I (избыток) при 0° с последующим промыванием образующегося осадка эфиром, выход **IIIа** 70%, т. пл. 198° (разл.), УФ-спектр ($m\mu$) (в ацетонитриле) $\lambda_{макс}$ 224 (ε 5100), (в диоксане) $\lambda_{макс}$ 280, приведена кривая, ИК-спектр (μ) (в хлф.) 3,41 (для C—H-связи); 3,70; 4,44; 4,61 (для C=C=N-группы); (в керосине) 7,58; 7,70 и 8,88 (для SO_2-группы), 9,97; 10,30; 10,39; 10,55; 11,21; 13,09. Структура **IIIа** доказана гидролизом, протекающим по схеме: $(CH_3SO_2)_2C=C=NCH_3 \xrightarrow{H_2O} (CH_3SO_2)CHCONHCH_3 \xrightarrow[(HCl)]{H_2O} (CH_3SO_2)_2CH_2 + CO_2 + CH_3NH_2$. При кипячении **IIIа** с водой образуется ди-(метилсульфонил)-ацетамид (V), выход 92%, т. пл. 205°. При нагревании 6—7 час. 2,5 *г* V и 25 *мл* конц. HCl в запаянной трубке при 200° с последующим выпариванием р-ра на водяной бане получен ди-(метилсульфонил)-метан, выход 76%, т. пл. 147,5—148,5° (из воды). При обработке **IIа** CH_3J образуется только С-метильное производное — **IVа**. Смесь 0,01 моля Na-соли **IIа**, 0,0106 моля CH_3J и 10 *мл* CH_3OH нагревали в запаянной трубке (130°, 8 час.), после охлаждения трубку вскрывали (большое давление), реакционную массу обрабатывали водой, выход **IVа** 35%, т. пл. 92—92,5° (из бзл.-петр. эф.), УФ-спектр (в ацетонитриле) $\lambda_{макс}$ 242 $m\mu$ (ε 300), приведена кривая, ИК-спектр (μ) (в хлф.) 3,41 (для C—H-связи); 4,47 (для C≡N-группы); 7,61; 8,55 и 8,77 (для SO_2-группы) (в керосине) 9,21; 10,35; 10,50; 11,21; 12,89; 13,13; 13,64. Гидролиз **IVа** (нагревание при 200° 6 час. в запаянной трубке смеси 250 *мг* **IVа** и 9 *мл* конц. HCl) протекает с образованием ди-(метилсульфонил)-этана т. пл. 122—123°, и NH_3. **IIIб** получен взаимодействием 0,042 моля **IIб** в 80 *мл* этилацетата и охлажд. до —17° р-ра I, выход 37%, т. пл. 117—118° (из хлф. и петр. эф.), УФ-спектр (в ацетонитриле) $\lambda_{макс}$ 232 $m\mu$ (ε 14 100), приведена кривая. **IIIб** при обработке водой превращен в метилсульфонилкарбоксиэтил-N-метилацетамид, т. пл. 104,5—105,5°. К охлажд. льдом р-ру 0,015 моля **IIв** в 30 *мл* этилацетата при перемешивании добавлен избыток эфир. р-ра I, затем к р-ру добавлено 350 *мл* петролейного эфира, выпавший продукт отфильтровывали, сушили, растворяли в C_6H_6; к бензольному р-ру добавляли петролейный эфир до появления опалесценции, через 12 час. выпавший **IIIв** отфильтровывали, выход 22,2%, т. пл. 138—142° (разл., из хлф. и петр. эф.), УФ-спектр ($m\mu$) (в ацетонитриле) $\lambda_{макс}$ 235 (ε 12 800), 267 (ε 1500), 274 (ε 1400), 286 (ε 700), точка перегиба 247. К фильтрату после выделения **IIIв** добавили избыток петролейного эфира и выделили IV в, выход 31%, т. пл. 106—107°. При добавлении к р-ру 4 *г* **IIг** в 130 *мл* этилацетата эфир. р-ра I получен **IVг**, выход 67%, т. пл. 101—101,7° (из сп.). Р. С.

6728. Реакции присоединения иминов. Дейкстра, Баккер (Addition reactions of imenes. Dijkstra R., Backer H. J.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 9-10, 695—703 (англ.)

Изучены р-ции присоединения к иминам (кетенимина) нуклеофильных агентов (см. реф. 6727), ускоряемые следами щелочи. Р-ция начинается, повидимому, с воздействия реагента на атом углерода группы $=C=NCH_3$. *бис*-Метилсульфонил-N-метилимин $(CH_3SO_2)_2C=C=NCH_3$ (I) реагирует также с электрофильным HCl; первоначально происходит присоединение протона к атому азота: $>C=C=NCH_3 \xrightarrow{H^+} >\overset{+}{C}-C=NCH_3$. Нуклеофильные свойства I проявляются в р-ции Фриделя—Крафтса: $>C=\overset{+}{C}-N(CH_3)-\overset{-}{A}lCl_3 + HAr \rightarrow >CH-CAr-NCH_3 + AlCl_3$. К 1 *ммолю* I в 1 *мл* CH_3OH добавлены следы CH_3ONa, после испарения CH_3OH получен *бис*-метилсульфонил-N-метилацетиминометиловый эфир (II), выход 73%, т. пл. 143—144° (из бзл.-петр. эф.). Гидролиз II (быстрое кипячение в разб. HCl) приводит к *бис*-метилсульфонил-N-метилацетамиду (III), выход 69%, т. размягч. 160° (из воды), и CH_3OH. При нагревании (120°, 2 часа) с $C_6H_5NH_2$ II реагирует в своей таутомерной форме $R_2C=C(OCH_3)NHCH_3$ с образованием III (выход 72%) и N-метиланилина. Взаимодействием I с водой, H_2S, HCN, C_3H_7SH, NH_3, CH_3NH_2, $C_6H_5NH_2$, *n*-$NO_2C_6H_4NH_2$, HCl получены производные *бис*-метилсульфонилуксусной к-ты: III; N-метилтиоацетамид, выход 65%, т. разл. ~150° (из воды), растворим в щел. р-рах; 3,3-*бис*-метилсульфонил-2-метилиминопропионитрил, выход 71%, т. разл. ~100° (из водн. сп.), растворим в щелочи; N-метилтиоацетимино-S-*n*-пропиловый эфир, выход 49%, т. пл. 113—114,5° (из бзл.-петр. эф.); N-метилацетамидин, выход 92%, т. пл. 139—141° (разл., из хлф.-петр. эф.); N, N′-диметилацетамидин, выход 91%, т. пл. ~190° (разл., из хлф.-петр. эф.); N-метил-N′-фенилацетамидин, выход 60%, т. пл. 178—179,2° (разл., из толуола); N-метил-N′-(*n*-нитрофенил)-ацетамидин, выход 26%, т. разл. 193—194° (из толуола); N-метилацетиминохлорид, т. пл. 99—100° (из хлф.-петр. эф.), в присутствии влаги быстро образует III. Из метилсульфонилкарбэтокси-N-метилимена $CH_3SO_2C(COOC_2H_5)=C=NCH_3$ (IV) и воды, спирта, $C_5H_{10}NH$, $C_6H_5NH_2$, *n*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ и *n*-$NO_2C_6H_4NH_2$ получены производные метилсульфонилкарбэтоксиуксусной к-ты; N-метилацетамид, выход 73%, т. пл. 104,5—105,5° (из бзл.); N-метилацетиминоэтиловый эфир, выход 64%, т. пл. 79—80° (из сп.-петр. эф.); N-метил-N′-пентаметиленацетамидин, выход 72%, т. пл. 153,5—154,5° (из бзл.-петр. эф.); N-метил-N′-фенилацетамидин, выход 60%, т. пл. 121—122° (из бзл.-петр. эф.); N-метил-N′-(*n*-метоксифенил)-ацетамидин, выход 67%, т. пл. 110—110,5° (из сп.); N-метил-N′-(*n*-нитрофенил)-ацетамидин, выход 36%, т. пл. 172—174° (разл., из сп.). Из фенилсульфонилметилсульфонил-N-метилимена $CH_3SO_2C(SO_2C_6H_5)=C=NCH_3$ (V) и воды, спирта и $C_6H_5CH_2NH_2$ получены производные фенилсульфонилметилсульфонилуксусной к-ты: N-метилацетамид, т. размягч. 178° (из воды); N-метилацетиминоэтиловый эфир, выход 48%, т. пл. 83—84° (из воды); N-метил-N′-бензилацетамидин, выход 95%, т. пл. 142,5—143,5° (из хлф.-петр. эф.). В 2 *ммоля* I, 3 *ммоля* резорцина, 300 *мг* $AlCl_3$ и 2 *мл* $C_6H_5NO_2$ пропущен сухой HCl (газ), по истечении 1 часа (40°) и после удаления р-рителя получен ω-*бис*-метилсульфонил-2,4-диоксиацетофенон, выход 27%, т. разл. 208° (из водн. CH_3COOH). Аналогично из I и *м*-$C_6H_4(OCH_3)_2$ получен ω-*бис*-метилсульфонил-2,4-диметоксиацетофенонметилимин (VI), выход 17%, т. пл. 220—221° (разл., из водн. CH_3COOH). Получение VI осуществлено также без HCl (выход 39%). При кипячении VI с крепкой HCl (к-той) получен

ω-*бис*-метилсульфонил-2,4-диметоксиацетофенон, т. пл. 190—191° (из водн. сп.). Из I и *о*-$C_6H_4(OCH_3)_2$ получен ω-*бис*-метилсульфонил-3, 4-диметоксиацетофенонметилимин, т. пл. 215—216° (разл., из водн. CH_3COOH); из I и анизола-ω, ω′-*бис*-метилсульфонил-4-метоксиацетофенонметилимин, т. пл. 206—210° (разл., из водн.CH_3COOH). В присутствии $AlCl_3$ V с *м*-$C_6H_4(OCH_3)_2$ и последующем гидролизе дает ω-фенилсульфонил-ω-метилсульфонил-2,4-диметоксиацетофенон, выход 8%, т. пл. 167—168° (из водн. сп.). IV не вступает в р-цию Фриделя — Крафтса. Е. З.

6729. Образование сульфониевых солей из спиртов и метионина в серной кислоте. Лавин, Флойд, Каммароти (The formation of sulfonium salts from alcohols and methionine in sulfuric acid. Lavine Theodore F., Floyd Norman F., Cammaroty Mary S.), J. Biol. Chem., 1954, 207, № 1, 107—117 (англ.)

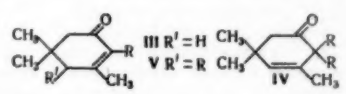
В связи с биологич. значением сульфониевых соединений метионина (I) исследовано образование сульфониевых солей (СС) из I и различных спиртов в 50%-ном р-ре H_2SO_4 по схеме: $RSMe + R'OH + H_2SO_4 \rightarrow (R)(R')\,MeS^+SO_4H^- + H_2O$ (а). Эта р-ция сопровождается превращением I в нагретой H_2SO_4 до гомоцистина: $4RSMe + 3H_2SO_4 \rightarrow RSSR + 2(Me)_2(R)\,S^+SO_4H^- + SO_2 + 2H_2O$ (б). Установлено, что в данных условиях из метилового, этилового, пропилового и изопропилового спиртов при нагревании легко образуются соответствующие СС. *Трет*-C_4H_9OH образует СС при 20°, эта СС разлагается при нагревании и при разбавлении р-ра. При взаимодействии I с серином и треонином преобладает р-ция (б) с образованием гомоцистина. С фенолом и этаноламином не образуется СС. Образование СС происходит также с оксикислотами и бромзамещенными к-тами. Детально исследовался процесс разложения метионинметилсульфониевых ионов. Показано, что в кислой среде скорость р-ции зависит от природы к-т. При этом происходит образование I: $RSMe_2^+ \rightarrow RSMe + Me^+$, а в нейтр. или щел. р-рах образуется диметилсульфид: $RSMe_2^+ \rightarrow Me_2S + R^+$. Даны методы аналитич. определения СС, I, гомоцистина и метильной группы. Е. Г.

6730. Получение циклопентиловых эфиров акриловой, метакриловой и кротоновой кислот. Лал, Грин (The preparation of the cyclopentyl esters of acrylic, methacrylic and crotonic acids. Lal Joginder, Green Richard), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 3, 397—399 (англ.)

В целях получения и изучения оптич. свойств полимеров синтезированы циклопентиловые эфиры акриловой (I), метакриловой (II) и кротоновой (III) к-т. Исходя из ожидаемой низкой усадки при полимеризации циклопентилметакрилата и влияния планарности циклопентиловой группы, свойства полимера должны представлять интерес. Смесь 0,55 моля ледяной метакриловой к-ты, 0,5 моля циклопентанола (IV), 2 *г* гидрохинона (V), 2 *г* *п*-толуолсульфокислоты (VI) и 80 *мл* C_6H_6 нагревали с дефлегматором до прекращения отгонки азеотропной смеси C_6H_6-вода. Смесь промывали разб. раствором NaOH и водой, перегонка в присутствии 0,5 *г* ди-β-нафтил-*п*-фенилендиамина дала II, выход 72%, т. кип. 84—85°/27 *мм*, n_D^{25} 1,4504, d_4^{25} 0,9640. Аналогично получены I (1,1 моля ледяной акриловой к-ты, 1 моль IV, по 2 *г* V и VI и 200 *мл* C_6H_6; выход 81,4%, т. кип. 75—76°/31 *мм*, n_D^{25} 1,4500, d_4^{25} 0,9801) и III (0,55 моля кротоновой к-ты, 0,5 моля IV, 3 *г* V, 3 *г* смеси алкилсульфоновых к-т и 100 *мл* C_6H_6, выход 67,5%, т. кип. 84—85°/15 *мм*, n_D^{25} 1,4562, d_4^{25} 0,9699). 1 моль IV, 2,5 моля метилметакрилата (VII) и по 3 *г* V и VI нагревали с дефлегматором, периодически удаляя азеотропную смесь CH_3OH-VII, аналогичная обработка дала II, выход 65%, содержит следы IV. К смеси 0,5 моля NaOH, 100 *мл* воды и 0,5 моля IV при перемешивании и охлаждении (не выше 5°) добавляли по каплям 0,5 моля хлорангидрида метакриловой к-ты, продолжили перемешивание еще 0,5 часа; смесь разбавили 100 *мл* эфира; обычная обработка дала II, выход 58%, содержит следы IV. Смесь 1 моля IV, 2,5 моля этилакрилата (VIII), 3 *г* C_2H_5ONa и 3 *г* V медленно кипятили, периодически отбирая азеотропную смесь спирт-VIII. Обычная обработка дала I, выход 60,7%, содержит следы IV. Л. В.

6731. Алкилирование кетонов с помощью третичного амилата натрия. Сообщение 3. Непредельные кетоны. Часть I. Алкилирование изофорона. Коньо (Alcoylation des cétones par l'intermédiaire de l'amylate tertiaire de sodium. (3e memoire), Cétones éthyléniques. 1. Partie: Généralites, alcoylation de l'isophorone. Conia Jean-Marie), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 5, 690—699 (франц.)

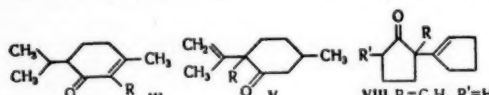
В развитие работ по использованию *трет*-$C_5H_{11}ONa$ (I) для металлирования насыщ. кетонов при р-ции их алкилирования (сообщения 1 и 2 см. Bull. Soc. chim. France, 1950, 533, 537) показана возможность использования I при алкилировании ненасыщ. кетонов. Большая растворимость I в ароматич. углеводородах позволяет использовать его в р-ре. Для алкилирования Na-производных ненасыщ. кетонов используют наиболее активные алкилирующие средства ($(CH_3O)_2SO_2$, $C_6H_5CH_2Br$, C_3H_5Br). При алкилировании α-ненасыщ. кетонов $-\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}=\overset{\alpha}{C}H-CO-\overset{\alpha'}{C}-$ происходит замещение H у $C_{(\alpha)}$. При диалкилировании, если двойная связь способна мигрировать в положение β — γ, происходит вторичное замещение у $C_{(\alpha)}$, в противном случае второй алкил вступает в положения α′ или γ. Алкилирование β- и γ-ненасыщ. кетонов протекает также как для насыщ. кетонов. При алкилировании изофорона (II) получают моноалкильное производное (III). Место вступления второго радикала при диалкилировании II, или моноалкилировании III зависит от характера R. При бензилировании III получают (IV) (R = $C_6H_5CH_2$), при аллилировании III получают (V) (R = C_3H_5). Все полиаллильные производные II также имеют двойную связь в α, β-положении. При метилировании II CH_3Br получают III (R = CH_3). Высказанное ранее предположение (Kerp, Muller, Libigs, Ann. Chem., 1898, 299, 193), что изофорон является смесью αβ- и βγ- этиленовых кетонов, ошибочно. Наблюдаемое этими авторами образование ксилитона при конденсации ацетона в щел. среде не является результатом р-ции II с ацетоном, но объясняется взаимодействием 2 молей окиси мезитила между собой. На основании изучения р-ций алкилирования II и р-ции образования ксилитона при конденсации 2 молекул окиси мезитила изофорону следует приписать строение II. К р-ру 1 моля II и 120 *г* CH_3Br в 800 *мл* эфира добавляют 600 *мл* бензольного р-ра I (1,1 моля) при т-ре не выше 25°, оставляют на 48 час., причем темнокрасный р-р обесцвечивается. После промывки водой и многократной разгонки получают III (R = CH_3) (40 *г*), который очищают через семикарбазон, т. пл. 195°. III (R = CH_3), т. кип. 90°/8 *мм*, n_D^{21} 1,4798, d^{21} 0,931. $\lambda_{\text{макс}}$ (в сп.) 247 *мμ* (ε 9600). Раман-спектр 1,131 (5), 1,157 (5); 1,321 (4); 1,381 (4); 1,413 (2); 1,428



(3); 1,456 (3); 1,467 (2); 1,582 (1); 1,640 (10); 1, 672 (9). При озонировании получают CH_3COOH и $CH_3COCH_2C(CH_3)_2CH_2COOH$. Смесь 35 *г* II, 34 *г* $CH_2=CH-CH_2Br$ и 140 *мл* 2 н. бензольного р-ра I нагревают на водяной бане 2 часа и получают 24 *г* III (R = C_3H_5). Очищают гидролизом семикарбазона (т. пл. 192°). III (R = C_3H_5), т. кип. 116°/15 *мм*, n_D^{19} 1,4904, d^{19} 0,926, $\lambda_{макс}$ (сп.) 245 *мμ* (ε 12000), оксим, т. пл. 84°. При гидрировании III (R = C_3H_5) (Pt-чернь) получают 3, 5, 5-триметил-2-пропилциклогексанон (VI), т. кип. 98—102°/10 *мм*, n_D^{18} 1,455, семикарбазон, т. пл. 169°. При гидрировании II получают дигидроизофорон (VII), т. кип. 72—75°/12 *мм*, n_D^{17} 1,4480, который при действии C_3H_5Br в присутствии I дает 3, 5, 5-триметил-2-аллилциклогексанон (VIII), т. кип. 100—102°/10 *мм*, n_D^{22} 1,4650, d^{22} 0,902, оксим, т. пл. 77°. При гидрировании VIII получают VI. Из 35 *г* II, 68 *г* C_3H_5Br и 280 *мл* 2 н. бензольного р-ра I получают 30 *г* V (R = C_3H_5), т. кип. 142—144°/9 *мм*, n_D^{20} 1,5002, d^{20} 0,929, $\lambda_{макс}$ (сп.) 248 *мμ* (ε 14000), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 82°. Сравнение скоростей оксимирования II (6 час.), III (R = C_3H_5) (120 час.) и диаллилизофорона (80 час.) подтверждает для II структуру V (R = C_3H_5). Выделить в чистом виде полиаллильные производные II не удалось. При добавлении 110 *мл* 2 н. бензольного р-ра I к смеси 28 *г* II и 37 *г* $C_6H_5CH_2Br$ в 200 *мл* эфира с последующим нагреванием на водяной бане 1 час получают 9 *г* III (R = $C_6H_5CH_2$), т. кип. 186—188°/15 *мм*, n_D^{20} 1,5432, d^{20} 1,014, $\lambda_{макс}$ (сп.) 245 *мμ* (ε 8700), оксим, т. пл. 145°, и 20 *г* IV (R = $C_6H_5CH_2$). При увеличении в 2 раза кол-ва I и $C_6H_5CH_2Br$ получают IV (R = $C_6H_5CH_2$), выход 80%, т. пл. 88° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 230 *мμ* (ε 3500), 280 *мμ* (ε 100), 260 *мμ* (ε 580). При гидрировании IV (R = $C_6H_5CH_2$) (Pt-чернь) получают дибензилдигидроизофорон, т. пл. 123° (из сп.), идентичный с продуктом, полученным при дибензилировании VII. Получить тетрабензильные производные II не удалось. При конденсации 1 моля II с 1 молем ацетона в присутствии I получают исходный II. При конденсации 2 молей окиси мезитила в присутствии I получают ксилитон, семикарбазон, т. пл. 175°. С. И

6732. Алкилирование кетонов с помощью третичного амилата натрия. Сообщение 4. Непредельные кетоны. Часть II. Алкилирование в алициклическом ряду. К о н ь я (Alcoylation des cétones par l'intermédiaire de l'amylate tertiaire de sodium (4-e mémoire). Cétones éthyléniques: II-e partie: Alcoylation en série alicyclique. C o n i a J e a n - M a r i e), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 7—8, 943—948 (франц.)

При алкилировании циперитона (I) в присутствии *трет*-$C_5H_{11}ONa$ (II) (см. реф. 6731) алкильный радикал замещает H, находящийся у двойной связи в α-положении к CO-группе. Образующиеся алкилциперитоны (III) являются рацематами, что объясняется рацемизацией I под действием II. Получены диалкилциперитоны, являющиеся смесью структурных изомеров. При алкилировании α-пулегона (IV) получают *l*-алкилизопулегоны (V). При метилировании IV получают 1, 2, 2, 4



III V VIII R = C_2H_5, R' = H; IX R = R' = C_2H_5

тетраметил-4-изопропенилциклогексанон-3 (VI). В IV при действии I с последующим гидролизом увеличивается процентное содержание изопулегона. При этилировании циклопентилиденциклопентанона (VII) получают (VIII) и (IX). Аналогичным образом при этилировании циклогексенилциклогексанона (X) получают 2-этил-2-(циклогексенил-1)-циклогексанон (XI) и 2,6-диэтил-2-(циклогексенил-1)-циклогексанон (XII). В охлажд. р-р 30 *г* I (т. кип. 105—106°, n_D^{18} 1,4840, $[\alpha]_{578}^{18}$ —50°,44, $\lambda_{макс}$ (сп.) 236 *мμ* (ε 15 000)) и 30 *г* $CH_2=CH_2CH_2Br$ в 150 *мл* эфира добавляют по каплям 110 *мл* 2 н. бензольного р-ра II и нагревают на кипящей водяной бане, получают 18 *г* III (R = C_3H_5), т. кип. 131—133°/12 *мм*, n_D^{18} 1,4947, d^{18} 0,940, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 243 *мμ* (ε 7600). Аналогично получают III (R = $C_6H_5CH_2$), выход 20%, т. кип. 194—197°/12 *мм*, n_D^{19} 1,5420, d^{19} 1,016, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 244 *мμ* (ε 9900). При озонировании дает α-изопропил-γ-ацетилмасляную к-ту, семикарбазон, т. пл. 151°. При соотношении 2 моля $C_6H_5CH_2Br$ и 2 моля II на 1 моль I получают смесь дибензилциперитонов с т. кип. 240—250°, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 247 *мμ* (ε 4000). При обработке 1 моля I последовательно 2 раза 1,5 моля $(C_2H_5O)_2SO_2$ и 1,5 моля II получают 0,4 моля диэтилциперитона, т. кип. 120—122°/12 *мм*, n_D^{22} 1,4790, d^{22} 0,920, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 246 *мμ* (ε 5000). Добавляют в охлажд. смесь 76 *г* IV (т. кип. 112—114°/23 *мм*, n_D^{18} 1,4848, $[\alpha]_{578}^{18}$ + 20°, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 251 *мμ* (ε 9400)) и 100 *г* CH_3J в 400 *мл* эфира по каплям 300 *мл* 1,9 н. бензольного р-ра II. После нагревания 3 часа при 50° получают V (R = CH_3), очищаемый через семикарбазон, (т. пл. 203—205°), т. кип. 86—88°/8 *мм*, n_D^{19} 1,4711, d^{19} 0,926, $[\alpha]_{578}^{20}$ —118°,88. Из 15 *г* IV в 50 *мл* эфира после 3-кратной обработки 30 *г* CH_3J и 100 *мл* 2 н. бензольного р-ра II получают 6 *г* VI, т. кип. 103—104°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4760; d^{20} 0,937, $[\alpha]_{578}^{18}$ —43°,80. При гидрировании VI получают 1, 2, 2, 4-тетраметил-4-изопропилциклогексанон-3, т. кип. 102°/10 *мм*, n_D^{15} 1,4640, d^{15} 0,914, $[\alpha]_{578}^{18}$ —2°,07. Из 38 *г* IV получают 20 *г* V (R = C_3H_5), т. кип. 109—111°/8 *мм*, n_D^{18} 1,4860, d^{16} 0,941, $[\alpha]_{578}^{16}$ —71°41, семикарбазон, т. пл. 195°. Из 30 *г* IV получают 37 *г* V (R = $C_6H_5CH_2$), т. кип. 178—180°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5358, d^{20} 1,017, $[\alpha]_{578}^{20}$ —59°,42, оксим, т. пл. 137—138°. При гидрировании V (R = $C_6H_5CH_2$) получают 4-бензилментон, т. кип. 179—181°/16 *мм*, n_D^{18} 1,5260, d^{18} 1,005, $[\alpha]_{578}^{18}$ + 42°,12. IV после обработки II имел следующие константы: т. кип. 100—102°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4800, $[\alpha]_{578}^{18}$ + 27°35, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 253 *мμ* (ε 7600). Из 38 *г* VII (т. кип. 127—129°, n_D^{20} 1,5220, d^{20} 1,021, $\lambda_{макс}$ (сп.) 255 *мμ* (ε 16 000)) и 42 *г* $(C_2H_5O)_2SO_2$ в 200 *мл* эфира и 160 *мл* 1,75 н, бензольного р-ра II получают 25 *г* VIII, т. кип. 129—132°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4961, d^{20} 0,985 $\lambda_{макс}$ (сп.) 225 *мμ* (ε 1200), 280 *мμ* (ε 200), семикарбазон, т. пл. 203°. При удвоенном кол-ве $(C_2H_5O)_2SO_2$ и II получают IX, т. кип. 134—136°/11 *мм*, n_D^{22} 1,4873, d^{22} 0,955, оксим, т. пл. 102°. Аналогично из X, (т. кип. 134—135°/10 *мм*, n_D^{19} 1,5066, d^{19} 1,003, $\lambda_{макс}$ (сп.) 225 *мμ* (ε 700), 280 *мμ* (ε 200), 255 *мμ* (ε 550) получают XI, т. кип. 140—142°/8 *мм*, n_D^{20} 1,5060, d^{20} 0,993, УФ-спектр идентичен IX, оксим, т. пл. 106—112°, и XII, т. кип. 154—156°/14 *мм*, n_D^{24} 1,5017, d^{24} 0,980, оксим, т. пл. 111—112°. С. И.

6733. О получении коньюгированных диенонов из третичных этинилкарбинолов и эфиров ацетоуксус-

ной кислоты. Н а в (Sur la production de diénones conjuguées à partir d'éthynylcarbinols tertiaires et d'esters acétylacétique. N a v e s Y v e s - R e n é), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 13, 1437—1439 (франц.)

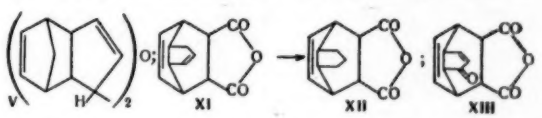
При нагревании третичных этинилкарбинолов (дегидролиналоола или дегидро-3-метиллиналоола) с этиловым эфиром ацетоуксусной к-ты получены конъюгированные диеноны (псевдоионон, псевдоирон и др.). В случае замещ. в α-или γ-положениях ацетоуксусных эфиров полученные диеноны имеют соответствующие заместители в положениях 9 и 11, выход 60—62%. Механизм р-ции исключает переэтерификацию. В качестве реакционных сосудов могут быть взяты сосуды из никеля или полированной нержавеющей стали. Т. Н.

6734. **Новый синтез редуктиновой кислоты и дигидропирогаллола. Х е с с е, К р е б и л ь, Р е м и ш** (Eine neue Synthese der Reduktinsäure und des Dihydropyrogallols. H e s s e G e r h a r d, K r e h b i e l G ü n t e r, R ä m i s c h F r i e d r i c h), Liebigs Ann. Chem., 1955, 592, № 2, 137—145 (нем.)

Осуществлен новый синтез редуктиновой к-ты (I) по схеме: циклопентанон (II) → 2-хлорциклопентанон (III) → α-хлор-α′-изонитрозоциклопентанон (IV) → 3-хлорциклопентандион-1,2 (V) → I. Объединение двух последних стадий, т. е. прямое омыление IV в I невозможно, так как образующийся при этом NH_2OH моментально разлагает I. В кристаллич. виде V существует в виде моноенола. Аналог I с шестичленным кольцом получают аналогично по схеме: циклогексанон (VI) → 2-хлорциклогексанон (VII) → α-хлор-α′-изонитрозоциклогексанон (VIII) → 3-хлорциклогександион-1,2 (IX) → дигидропирогаллол (X). Свойства IX и изомерного 3-хлор-4-метилциклопентандиона-1,2 с ходны, они оба отличаются только по форме кристаллов и по цветной р-ции с $FeCl_3$. Аналог I с семичленным кольцом этим методом из циклогептанона (XI) не получается. Хлорированием XI в CH_3OH при 25—30° легко получают 2-хлорциклогептанон-I (XII), выход 80%; при нитрозировании XII образуется в-во, которое при кислотном гидролизе отщепляет HCl и осмоляется. Предположено, что нитрозирование XII протекает аналогично образованию 1-хлор-1-изонитрозоацетона из хлорацетона, отличаясь от образования IV и VIII тем, что нитрозирование происходит в α-положении, замещ. Cl. 1 моль II растворяют в 300 *мл* CH_3OH, добавляют немного J_2 и пропускают 71 *г* Cl_2 при облучении лампой смешанного света (160 *вт*) и т-ре < 5°; по окончании хлорирования отгоняют CH_3OH в вакууме и получают III, выход 50—56%, т. кип. 78—80°/12 *мм*, 50 *г* III растворяют в 300 *мл* абс. эфира, насыщ. сухим HCl, охлаждают до 5°, смешивают с 50 *г* охлажд. изоамилнитрита при т-ре ~ 20° и получают хлоргидрат IV, выход 65%; при 60° разлагается. Хлоргидрат IV смешивают с эквивалентным кол-вом $CaCO_3$, добавляют немного воды и извлекают эфиром IV, т. пл. 92—93° (из бзл.). 40 *г* хлоргидрата IV растворяют на холоду в 300 *мл* 2 н. HCl, фильтруют, нагревают 10 мин. до 60—65°, быстро охлаждают ледяной водой, насыщают $(NH_4)_2SO_4$ и выделяют V. Фильтрат нагревают и извлекают эфиром дополнительно V, выход 40%, т. пл. 138—139° (сублимация при 90°/1 *мм* из воды). 10 *г* V кипятят 8 час. с 60 *мл* 5%-ной H_2SO_4 в атмосфере CO_2; р-р насыщают $(NH_4)_2SO_4$ и извлекают эфиром I, выход 70%. 1 *г* V и 15 *мл* прокипяченной воды нагревают в атмосфере N_2 в запаянной трубке 1,5 часа при 150—155°; теплый р-р упаривают в вакууме до небольшого объема и выделяют I, выход 80—85%, т. пл. 211° (сублимация при 150°/0,5 *мм*, из $CH_3COOC_2H_5$-сп.). VI хлорируют в CH_3OH (аналогично II) и получают VII, выход 70—75%, или в воде, выход 60%, т. кип. 78—79°/11 *мм*. Нитрозированием VII (аналогично III) получают VIII, выход 47—49%. 25 *г* хлоргидрата VIII в 200 *мл* 2 н. HCl нагревают 15 мин. при 70—75° и по охлаждении выделяют IX, выход 64%, т. пл. 123° (из воды). 0,05 моля IX, 4,4 *г* $CaCO_3$ и 150 *мл* воды кипятят в атмосфере CO_2 1,5—2 часа; по охлаждении подкисляют 20%-ной H_2SO_4 извлекают эфиром и получают X, выход 50—55%, т. пл. 112—113° (из бзл.). 1,0 *г* V суспендируют в 25 *мл* сухого эфира и метилируют эфирным р-ром CH_2N_2 при 0°; эфир отгоняют и получают метиловый эфир 3-хлор-Δ^2-циклопентенол-2-он-1 (XIII), выход 70%, т. кип. 98—100°/12 *мм*. 1,0 *г* XIII в 40 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ озонируют при —35°; р-ритель отгоняют в вакууме без нагревания, получают 0,1 *г* янтарной к-ты, *п*-бромфенацилловый эфир, т. пл. 211—212°. А. Е.-С.

6735. **О синтезе 8,9-дигидроиндена из дициклопентадиена. А л ь д е р, Ф л о к** (Über die Synthese des 8,9-Dihydro-indens aus Dicyclopentadien. A l d e r K u r t, F l o c k F r a n z H e i n z), Chem. Ber., 1954, 87, № 12, 1916—1922 (нем.)

Аналогично проведенным ранее превращениям α-дигидродициклопентадиена (Alder K., Stein G., Liebigs Ann. Chem., 1933, 504, 205) из α-дициклопентадиена (I) через его ацетоксипроизводное (II) и 4,7,8,9-тетрагидро-4,7-эндометилен-3-оксинден (III) получен 4,7,8,9-тетрагидро-4,7-эндометилениден-1-он-3 (IV). При окислительном ацетилировании I в качестве побочного продукта образуется эфир (V), строение которого подтверждено получением его *бис*-гидротриазола (VI), а также образованием продукта (VII) присоединения двух молекул малеинового ангидрида (VIII). При пиролизе IV в качестве основного продукта получен 8,9-дигидроинден (бицикло-(0 3,4)-нонатриен-2,4,8) (IX), а в качестве побочного — 8,9-дигидроинденон-3 (бицикло-(0,3,4)-нонатриен-2,4,8-он-7) (X). Образование IX и X объясняется протекающим при пиролизе ретродиеновым расщеплением IV с последующими одновременно происходящими различными сочетаниями продуктов распада между собой и отщеплением CO от них. Получен продукт (XI) присоединения VIII к IX, строение которого подтверждено частичным гидрированием в (XII), полученный ранее из би



цикло-(0,3,4)-нонадиена-2,4 и VIII. Из X и VIII также получен аддукт (XIII). К р-ру 800 *г* I в 750 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 2,5 *л* лед. CH_3COOH при 40—45° за 5—6 час. прибавляют 260 *г* SeO_2, перемешивают несколько часов, отфильтровывают от Se, при 70—80°/0,1 *мм* отгоняют II и прибавляют его по каплям к охлажд. 10%-ному метанольному KOH. Через 24 часа смесь нейтрализуют лед. CH_3COOH, остаток после отгонки CH_3OH промывают 3—4-кратным кол-вом воды и получают III, выход 50%, т. кип. 70°/0,1 *мм*, т. пл. 40—50°; фенилуретан, т. пл. 142° (из этилацетата). Продукт гидрирования III (PtO_2; 2 моля H_2), т. пл. 81°. В результате экстракции кубового остатка II лигроином получают V, т. кип. 125—130°/0,05 *мм*, т. пл. 80°; VI, т. пл. 212° (из этилацетата). Из 25 *г* V и 20 *г* VIII в 200 *мл* ксилола (1 час при кипении) получают VII, выход 35—40 *г*, т. разл. 220° (из ацетангидрида). Кипячением VII с CH_3OH в присутствии диметилсульфата получают тетраметиловый эфир VII, т. пл. 204° (из этилацетата). К помещенному в охлаждающую смесь р-ру 200 *г* Cr_2O_3 в 150 *мл* воды и 300 *мл* лед. CH_3COOH по каплям прибавляют р-р III в 1,5 *л* лед. CH_3COOH. Остаток после отгонки р-рителей нейтрализуют

$NaHCO_3$, экстрагируют эфиром и с выходом 60—70% получают IV, т. кип. 65°/0,1 *мм*, т. пл. 80°. 100 *г* IV, нагретого до 80°, по каплям пропускают через нагретую до 360—380°, заполненную асбестовой насадкой, трубку и получают 17 *г* циклопентадиена и 25—30 *г* IX, n_D^{20} 1,5219, d_{20} 0,9543. Из 5 *г* VIII в 15 *мл* этилацетата и 6 *г* IX получают 10 *г* XI, т. пл. 144° (из этилацетата-лигр.). Продукт присоединения акриловой к-ты к IX, т. пл. 147° (из этилацетата-лигр.). При гидрировании XI над PtO_2 в этилацетате получают XII, т. пл. 136° (из этилацетата-лигр.). Из третьей фракции разгонки конденсата пиролиза, содержащей X, с помощью VIII выделяют XIII, т. пл. 241° (из ацетангидрида); по описанному выше способу получают диметиловый эфир XIII, т. пл. 152° (из CH_3OH). Ю. В.

6736. 1,2,4,5,6 - пентахлор - 6 - бромциклогексадиен-1,4-он-3 или так называемый пентахлорфенилгипобромит. Денивелль, Фор (La pentachloro-1,2,4,5,6-bromo-6 cyclohexadiène-1,4-one-3, ou soi-disant hypobromite de pentachlorophényle. D e n i v e l l e L é o n, F o r t R o l a n d), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 26, 2542—2544 (франц.)

Пентахлорфенолят Na (I), реагируя с хлором и бромом, дает соответственно 1, 2, 4, 4, 5, 6-гексахлоргексадиен-1,5-он-3, т. пл. 51° и 1, 2, 4, 5, 6-пентахлор-6-бромциклогексадиен-1,4-он-3 (II), т. пл. 87°. В УФ-спектре II $\lambda_{макс}$ 265—270 *мμ* (ε 14000), т. е. близко к $\lambda_{макс}$ для «гексахлорфенола» (III), парахиноидное строение которого твердо установлено. ИК-спектр II сходен с таковым III. II также как и III количественно окисляет иодиды щел. металлов, окисляют первичные спирты в альдегиды, конденсируется в спирт. р-ре с Na-солью бензолсульфокислоты. Конденсация II с I в неполярном р-рителе II приводит к соединению $(C_6Cl_5O)_2$, т. пл. 177°, повидимому, циклогексадиен-1,5-он-3-овому комплексу. При хранении II выделяет Br; при действии NaOH превращается стехиометрически в I и NaOBr. Ф. В.

6737. Исследование побочных продуктов, получаемых при промышленном осуществлении бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима. Сообщение I. Шефлер, Цигенбейн (Zur Kenntnis der Nebenprodukte der technisch durchgeführten Beckmannschen Umlagerung von Cyclohexanonoxim. I. Mitteilung. S c h ä f f l e r A l f r e d, Z i e g e n b e i n W i l l i), Chem. Ber., 1955, **88**, № 6, 767—772 (нем.)

Применяя многократную экстракцию трихлорэтиленом продукта перегруппировки циклогексаноноксима (I) в ε-капролактам (300 000 *кг*) удалось сконцентрировать и выделить побочные продукты р-ции: 0,1% циклогексанона, 0,001% анилина, 0,0001% октагидрофеназина (II) и фенилизонитрил (III). II образуется вероятно в результате дегидратации с циклизацией 2 молекул I с последующим окислением олеумом. Наличие III авторы объясняют присутствием в исходном феноле соединений типа R′COCHOHR″, оксимы которых, по аналогии с C_6H_5 CHOHC(C_6H_5) = NOH (Werner A, Detscheff T., Ber., 1905, **38**, 69) в присутствии олеума могут образовать III. В. Э.

6738. Изомеризация метилциклогексана на алюмокремневом катализаторе. Тищенко В. В., Петрова Н. В., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 9, 1594—1597

При изомеризации метилциклогексана на природном алюмокремневом катализаторе (активированный соляной к-той гумбрин) при 25 *ат* и 245—250° получаются в основном производные циклопентена (этил- и метилциклопентан, 1,3-диметилциклопентан и *транс*- и *цис*-1,2 - диметилциклопентаны). Выделение газов не наблюдается. В меньших кол-вах образуются *н*-пентан и гексан и метилциклогексан. Предполагается также образование небольших кол-в других метильных и этильных производных циклогексана. Б. М.

6739. Изоксилитон. К о н ь я (Sur l'isoxylitone. C o n i a J e a n - M a r i e), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 14, 1545—1548 (франц.)

Изоксилитон или 3, 5, 5-триметил-4-изопропилиден-Δ^2-циклогексанон-4 (I) является продуктом последовательной конденсации, дегидратации и циклизации двух молекул окиси мезитила (II) при действии на последний *трет*-$C_5H_{11}ONa$ (III). Р-р 1 моля II в 500 *мл* C_6H_6 прибавляют при небольшом охлаждении к 300 *мл* 1,9 н. р-ра III в C_6H_6. Перегонкой выделяют 10 *г* II и 40 *г* I, т. кип. 115—117°/8 *мм*; семикарбазон (IV), т. пл. 175—176°. Регенерированный I из IV, т. кип. 117—118°/10 *мм*, n_D^{20} 1,5292, d^{20} 0,942; УФ спектр $\lambda_{макс}$ 235 *мμ* (11000) и 297 *мμ* (22000) (*с* 0,005). ИК-спектр: 1665 (с.) $см^{-1}$, характерен для CO; 1620 (довольно с.) $см^{-1}$, характерен для C = C; 1173 (с.) $см^{-1}$, повидимому, характерен для гемметильных групп изопропилиденового радикала. При окислении I на холоду с $KMnO_4$ образуется α, α-диметилянтарная к-та, т. пл. 141°. Восстановлением I в безводн. эфире в присутствии Pt получают 3, 5, 5-триметил-4-изопропилциклогексанон (V), т. кип. 99—100°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4583, d^{20} 0,885; семикарбазон, т. пл. 168°. Сравнением скоростей оксимирования дигидроизофорона, ментона и V ясно показано, что изопропильный радикал находится не в α-положении к CO, а в положении 4. Е. С.

6740. Влияние парциальных давлений водорода и окиси углерода на скорость реакции гидроформилирования. Натта, Эрколи, Кастелано, Барбьери (The influence of hydrogen and carbon monoxide partial pressures on the rate of the hydroformylation reaction. N a t t a G., E r c o l i R., C a s t e l l a n o S., B a r b i e r i F. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 15, 4049—4050 (англ.)

Исследовано влияние парц. давлений H_2 и CO на выход гексагидробензальдегида (I) из циклогексена (II) при 110 и 115° в присутствии $[Co(CO_4)]_2$ (III). Установлено, что при постоянном парц. давл. CO 10 *ат* повышение давл. H_2 с 27 до 110 *ат* регулярно повышает выход I с 30 до 65%, но при постоянном давл. H_2 55 *ат* максим. выход I 46% достигали при парц. давл. CO ~ 10 *ат*, дальнейшее повышение давл. CO до 54 *ат* снизило выход I до 18%. При соотношении CO : H_2 1 : 1 повышение общего давл. с 53 до 220 *ат* не оказывало влияния на р-цию (выход I 15—18%). Замена II на 2-этилгексен-1 в основном не изменило результатов. Предполагается, что в начальной стадии р-ции устанавливается равновесие между III, CO и II, согласно схеме: III + $C_6H_{10} \rightleftarrows [Co_2(CO)_7C_6H_{10}]$ (IV) + CO, IV + $2H_2 \rightarrow$ 2 II + $[Co(CO)_3]_4$; $[Co(CO)_3]_4$ + 4 CO $\rightleftarrows$ 2 III. Эта схема требует уточнения поскольку в ней не учтена роль гидрокарбонила. Б. З.

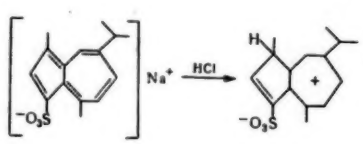
6741. О перегруппировке 2, 4, 7-трибромтропона в 3,5-дибромбензамид. Дёринг, Аднан, Абдул-рида Саих (On the reported rearrangement of 2, 4, 7 - tribromotropone to 3,5-dibromobenzamide. D o e r i n g W. v o n E., A d n a n, A d u l - r i d a S a y i g h), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 1, 39—41 (англ.)

Изучена р-ция 2, 4, 7-трибромтропона (I) с NH_3 и показано, что сделанные ранее выводы (Nozoe T. и др., Proc. Japan Acad., 1952, **28**, 85) о перегруппировке I под действием NH_3 с образованием смеси 2,5-дибромбензамида (II) и 3,5-дибромбензамида не соответствуют действительности; при этом происходит образование 2,4-дибромбензамида и II в отношении 1 : 2. Описан синтез I. К р-ру 0,05 моля циклогептанона в 10 *мл*

лед. CH_3COOH прибавляют р-р 0,2 моля брома в 24 *мл* лед. CH_3COOH (45 мин. т-ра ниже 8°), смесь выдерживают 14 час. при 3—4°, 4 часа при т-ре ниже 10°, выливают в смесь льда и воды (400 *мл*) и отфильтровывают трибромциклогептанон (IV), выход 100%, т. пл. 71—72° (из смеси эф.+ CH_3OH или *н*-гексана). К р-ру 0,02 моля IV в 20 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют р-р 0,04 моля брома в 20 *мл* лед. CH_3COOH (за 15 мин.), смесь нагревают 18 час. при 96—98°, охлаждают и отфильтровывают осадок I. Дополнительное кол-во I извлекают из маточного р-ра при обработке его 0,05 моля брома и нагревании смеси (105—110°, 6 час.); общий выход I 41%, т. пл. 184,5—185,5° (из CH_3OH). Изучена перегруппировка I в метанольном р-ре NH_3 (при 136°) и в жидком NH_3. Полученная смесь дибромбензамидов гидролизовалась до дибромбензойных к-т, которые идентифицировались переводом в соответствующие метиловые эфиры и сравнением их ИК-спектров. Г. М.

6742. **О би- и полициклических азуленах. XVIII. Сульфирование гвайазулена. Трейбс, Шрот** (Über bi- und polycyclische Azulene XVIII. Die Sulfonierung des Guajazulens. Treibs Wilhelm, Schroth Werner), Liebigs Ann. Chem., 1954 586, № 3, 202—212 (нем.)

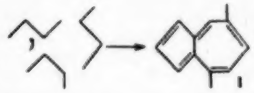
С целью изучения электрофильного замещения в ряду азуленов (сообщение XVII см. РЖХим, 1955, 34409) проведено сульфирование гвайазулена (I) комплексом SO_3 и диоксана. Установлено, что при этом образуется гвайазулен-3-сульфоновая к-та (II), так как при сочетании с солями арилдиазония продукт сульфирования давал 3-арилаза-I, т. е. диазогруппа вступала на место отщепляющейся SO_3-группы. Получен ряд производных II. Р-р 0,1 моля I в миним. кол-ве дихлорэтана в отсутствие влаги медленно приливают при 0° к суспензии комплекса SO_3 в дихлорэтане (15,1 *г* SO_3, 16,9 *г* диоксана и 57 *г* дихлорэтана), через 8 мин. при 18—20°, когда наступает гомогенизация суспензии, быстро добавляют 300 *г* льда и образовавшийся темнофиолетовый р-р осторожно разлагают 21 *г* Na_2CO_3, выпавшие голубые кристаллы Na-соли II промывают ледяной водой и эфиром, выход 53%. Из Na-соли II в слабо уксуснокислых водн. р-рах получены Ba-, Pb- и Ag-соли II, анилиновая соль, т. пл. 154° (разл., из сп.-воды) и *п*-толуидиновая соль, т. пл. 165° (разл., из сп.-воды). Свободную II в виде аморфного гигроскопич. осадка фиолетового цвета, плавящегося при 80—100°, выделяют из водн. р-ра Pb-соли при действии H_2S или из Ag-соли при действии HCl. В спирт. р-ре Pb-соль II под действием H_2S разлагается, образуя I. Солеобразование, благодаря присоединению протона в положение 3 у Na-соли II наступает при действии разб. HCl, в случае же I для этого необходима достаточно конц. к-та. Предварительно найдено, что в 0,0014 *М* водн. р-ре при pH 1,8 содержится 50%, а при pH 0,6—90% Na-соли. II. Метиловый эфир



II, т. пл. 100° (из ацетона-воды) получают тремя способами: при действии диазометана на метанольный р-р или эфирно-метанольную суспензию II, через Na-соль II, $AgNO_3$ и CH_3J в водн. р-ре, выход 50% и из эфирного р-ра хлорангидрида II и метанола в присутствии пиридина. Этиловый эфир II, т. пл. 111,5° (из ацетона-воды) приготовляют двумя последними способами. Из хлорангидрида II и фенола в присутствии пиридина при нагревании до 75° в вакууме получают фениловый эфир II, т. пл. 113° (из ацетона-воды). При попытке получения эфиров II через Ag-соль в неводн. р-рителях были выделены лишь I и AgJ. Ацетоновый р-р хлорангидрида II насыщают при охлаждении NH_3 и через 24 часа водой высаживают амид II, т. пл. 203° (разл., из сп., ацетоуксусного эфира или ацетона-воды). При действии на эфирный р-р хлорангидрида II анилином и β-коллидином получают анилид II, т. пл. 160,5° (из ацетона-воды) и коллидиламид II, т. пл. 165° (из ацетона-воды). Сочетание Na-соли II с хлористым фенилдиазонием (III) в нейтр. и слабокислой водн. среде и в нейтр. метанольном р-ре приводит к фенилазо-3-гвайазулену, т. пл. 113° (из водн. метанола). Аналогично реагирует с Na-солью II сульфаниловая к-та; Na-соль продукта сочетания не имеет т-ры плавления. Метиловый эфир II и амид II не сочетаются с III и не образуют тринитробензолатов, Na-соль II также не реагирует с тринитробензолом. Спектры производных в видимой области показывают смещение главного максимума в сторону коротких волн в ряду (производное II, р-ритель, $\lambda_{макс}$ *мμ*): 1,603 (сп.); Na-соль, 588 (сп.), 518 (вода); амид, 566 (сп.); анилид, 561 (сп.); коллидиламид, 556 (сп.); метиловый эфир, 547 (сп.); этиловый эфир, 546 (сп.); фениловый эфир, 540 (сп.); хлорангидрид, 537 (петр. эф.); 534 (эф.). В. Я.

6743. **О би- и полициклических азуленах. XIX. Синтез 4,7-диметилазулена дегидрированием бутана. Трейбс, Климке** (Über bi- und polycyclische Azulene XIX. Die Synthese von 4,7-Dimethyl-azulen durch Dehydrierung von Butan. Treibs Wilhelm, Klimke Rainer), Liebigs Ann. Chem., 1954, 586, № 3, 212—216 (нем.)

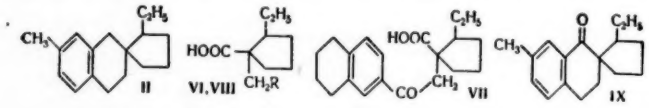
Из желто-зеленого масла, побочного продукта технич. дегидрирования бутана в бутен (катализатор — Cr_2O_3/Al_2O_3), выделяют азуленовую фракцию состава $C_{12}H_{12}$, состоящую в основном из 4,7-диметилазулена (I). По мнению авторов в построении I участвуют цепи бутена и или бутадиена. Строение I установлено на основании сравнения УФ-спектров и т-ры плавления тринитробензолата полученного азулена. I дает с солями диазония продукты сочетания и может быть переведен в неустойчивую сульфокислоту. Из 1 *кг* неочищ. масла перегонкой в вакууме в токе N_2 получают 250 *г* фракции зелено-голубого цвета с т. кип. 140—180°/10 *мм*. 500 *мл* этой фракции встряхивают по 30 мин. в двойном кол-ве петр. эфира с 50%-ной H_2SO_4 (400 *г*) и затем дважды с 60%-ной H_2SO_4 (по 200 *г*), сернокислотный р-р промывают 5 раз петр. эфиром и после разложения льдом экстрагируют также петр. эфиром; получают неочищ. I, выход 0,5% на исходное масло. Применение H_3PO_4 позволяет выделить I с тем же выходом непосредственно из исходного масла, минуя перегонку. Р-р 18 *г* неочищ. I в 20 *мл* петр. эфира очищают на колонке с Al_2O_3 промыванием петр. эфиром; полученное фиолетово-голубое масло кипит при 112—118°/5 *мм*, d_4^{20} 1,0361. В конце перегонки дистиллат застывает в холодильнике; после вымораживания, центрифугирования и возгонки выделяют фиолетовые кристаллы I, т. пл. 83°, тринитробензолат, т. пл. 161—162° (из смеси спирттринитробензол 3 : 1). Неочищ. I может быть очищен перегонкой на колонке совместно с *н*-C_3H_7OH, C_6H_6 или C_6H_{12}, при этом I отгоняется с р-рителем. При гидрировании I над Pt (из PtO_2) или 10% Pd/C в спирте при нормальных условиях происходит полное обесцвечивание и образуется



октагидро-4,7-диметилазулен, т. кип. 110°/3 *мм*, n_D^{20} 1,510, d_4^{20} 0,9310. В. Я.

6744. Исследования в области каталитического дегидрирования. Часть V. Сен-Гупта, Чаттерджи (Studies in catalytic dehydrogenation Part V. Sen Gupta Suresh Chandra, Chatterjee Dhirendra Nath), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 12, 911—917 (англ.)

Продолжены исследования по дегидрогенизации соединений со спироциклопентановым кольцом. Предложенная ранее схема образования пирена из 1,2 3, 4-тетрагидронафталин - 2,2-спиро-2′-этилциклопентана подтверждена получением 3-метилпирена (I) из 7-метил - 1,2,3,4-тетрагидронафталин-2,2-спиро-2′-этилциклопентана (II) и 3,4-бензопирена (III) из 1,2, 3,4,5,6,7,8 - октагидроантрацен-2,2-спиро-2′-этилциклопентана (IV). Синтез II и IV проводили по прежней методике, исходя из ангидрида 2-этилциклопентан-1-карбокси-1-уксусной к-ты (V). Для получения II и IV к смеси 20 (18,2) *г* V (здесь и далее в скобках указываются кол-ва взятых для синтеза IV в-в и специфич. условия р-ции) и 60 *мл* толуола (13,2 *г* тетралина) порциями добавили при охлаждении льдом 36 *г* $AlCl_3$ (28 *г* $AlCl_3$ в р-ре 75 *мл* нитробензола), выдерживали 12 час. при 20° и нагревали 3 часа при 60—85° (5 час. на льду и 12 час. при 20°); продукт разлагали HCl (к-той), р-ритель отгоняли с паром. Полученные αα-(2′-этилциклопентан)-β-(*n*-толуил)-пропионовую к-ту (VI) R=$COC_6H_4CH_3$-*n* и αα-(2′-этилциклопентан)-β-(тетроил)-пропионовую к-ту (VII) очищали растворением в горячем р-ре соды и осаждением HCl (к-той), выход VI 22 *г*, т. пл. 129—130° (из лед. CH_3COOH и затем сп.), семикарбазон, т. пл. 163°; при окислении VI гипобромитом получена *n*-толуиловая к-та, выход VII 12 *г*, т. пл. 147° (из сп.); при окислении щел. р-ром $KMnO_4$ получена тримеллитовая к-та, т. пл. 215°. Из 18 *г* VI (10 *г* VII) при слабом кипячении 24 (36) час. с 72(40) *г* амальгамированного Zn и 72 *мл* конц. HCl (40 *мл* HCl и 25 *мл* лед. CH_3COOH) получили αα-(2′-этилциклопентан)-γ-(*n*-толил)-масляную к-ту (VIII) R = = $CH_2C_6H_4CH_3$-*n*) и из VII αα-(2′ этилциклопентан)-γ-(2-тетралил)-масляную к-ту (X). К-ты извлекали эфиром и очищали как VI, а VIII дополнительно перегнали при 195—200°/3 *мм*, выход VIII 14 *г*, т. пл. 113—114° (из CH_3OH); выход X 6,5 *г*, т. пл. 120—121° (из петр. эф.). Нагреванием 13 *г* VIII (7 *г* X) с 33 *мл* конц. H_2SO_4 и 13 *мл* воды (28 *мл* 85%-ной H_2SO_4) на паровой бане 1,5 часа, разложением продукта р-ции льдом, извлечением эфиром и перегонкой при 163—165°/3 *мм* (218—220°/4 *мм*) получили 9 *г* 1-кето-7-метил-1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин-2,2-спиро-2′-этилциклопентана (IX) и 4,5 *г* 1-кето-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-октагидроантрацен-2,2-спиро-2′-этилциклопентана (XI). Окислением XI щел. р-ром $KMnO_4$ получили пикромеллитовую к-ту, т. пл. 280°. Восстановлением 8 *г* IX (4 *г* XI) при кипячении 24(36) час. с 32(16) *г* амальгамированного Zn и 32 (16) *мл* конц. HCl, извлечением эфиром и перегонкой при 153—155°/3 *мм* (208—210°/4 *мм*) получили II и IV с выходами 5 и 2,5 *г*. Дегидрогенизацией 3 *г* II и 2 *г* IV с 0,2—0,3 *г* 10%-ного Pd/C при 320—330° 6 час. и при 330—350° и 12(6) час. получали I и III; т. пл. I 70—71° (из CH_3OH), III 173—174° (из CH_3OH + бзл.); пикратов I 210—211° и III 198° (из бзл.),



комплексов с тринитробензолом I 225° (из сп. + бзл.) и III 213° (из сп.+ бзл.). Часть IV см. РЖХим, 1955, 42936. И. Б.

6745. Каталитическое алкилирование бензола бутиловым спиртом. Турова-Поляк М. Б., Данилова Н. В., Трещова Е. Г., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 9, 1558—1562

Изучалось алкилирование бензола (I) *н*-бутиловым спиртом (II) над промышленным алюмосиликатным катализатором в проточной системе при атмосферном давлении и 225—350°. Исследовалась зависимость выхода бутилбензолов (III) от объемной скорости, состава реакционной смеси, т-ры и продолжительности опыта. В оптимальных условиях опыта (275—300°, молярное соотношение I : II=4 : 1, объемная скорость 0,66—2,4, продолжительность опытов не свыше 60 мин.) выход III составлял 35% (по отношению к II). С помощью ИК-спектров показано, что в III содержится *втор*-бутилбензола 80—90%, *н*-бутилбензола 10—12%, *трет*-бутилбензол содержится в незначительном кол-ве, а изобутилбензол отсутствует. Авторы предполагают, что изомеризация бутилена в изобутилен в условиях опыта протекает в незначительной степени. К. Р.

6746. К синтезу 1,4-дивинилбензола. Науман (Beitrag zur Synthese von 1,4-divinylbenzol. Naumann Günther), J. prakt. chem., 1955, **1**, № 5-6, 277—282 (нем.)

Описан новый синтез 1,4-дивинилбензола (I) дегалоидированием 1,4-ди-(1′,2′-дибромэтил)-бензола (II) Zn-пылью при 100° в диоксане. Для предотвращения полимеризации II применялись ингибиторы: фенил-β-нафтиламин (III) и гидрохинон (IV). II получен бромированием 1,4-диэтилбензола (V). К 0,4 моля V при 150—160° и облучении УФ-светом в течение 2 час. приливают по каплям 1,6 моля Br_2, нагревают 0,5 часа для удаления HBr, охлаждают и получают II, выход 80%, т. пл. 157,5° (из бзл.). К р-ру 0,25 моля II и 20 *г* III 700 *мл* диоксана при 100° прибавляют в течение 10 мин. 0,5 моля Zn-пыли, быстро охлаждают до 20°, фильтруют, экстрагируют 1 *л* эфира, промывают водой (5×500 *мл*) с добавкой IV и получают I, выход 38%, т. кип 72/8 *мм*, т. пл. 30,2°, n_D^{20} 1,5820, d_4^{20} 0,928. В. П.

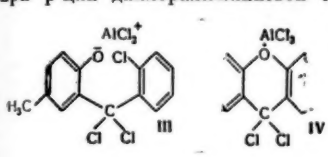
6747. Каталитический парофазный гидролиз симметричного трихлорбензола. Литвиненко Л. М., Островерхов В. Г., Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1954, **50**, Тр. н.-и. ин-та химии и хим. фак., **11**, 211—220

Приведены данные по парофазному каталитич. гидролизу симметричного трихлорбензола (I) в присутствии силикагеля (II) и II+0,2% $CuCl_2$ + 6% Cu (III); II+1,5% $CuCl_2$ (IV); II+1% $CuCl_2$ + 10% $MnCl_2$ + 5% Cu (V); II+1% $CuCl_2$ (VI); II+1,5% $Cu_3(PO_4)_2$ (VII); II+3,5% $Cu_3(PO_4)_2$ (VIII); II+1,5% $Mn_2P_2O_7$ (IX); II+2% $Ca_3(PO_4)_2$ (X); II+4,5% Ca_3 $(PO_4)_2$ (XI); II + 1% WO_3 (XII); II + 1% $Cu_3(PO_4)_2$ + 4,5% $Ca_3(PO_4)_2$ (XIII), а также хлорбензола (XIV) в присутствии XIII и VI. Опыты проводились в проточной системе при атмосферном давлении и 400 — 560° при подаче I с большим избытком водяного пара и XIV в весовом соотношении с H_2O 1 : 1. Максим. процент образования фенолов (преимущественно 3,5-дихлорфенола (XV)) при гидролизе I в присутствии: II 0, III 0,88 (490—500°), IV 1,03 (490—500°), V 0,98 (540—550°), VI 1,09 (500—510°), VII 7,42 (540—550°), VIII 5,24 (490—500°), IX 0, X 1,38 (540—550°), XI 0,98 (550°), XII 0,06 (560°), XIII 9,09 (500°). При гидролизе XIV над XIII выход фенола 11,83% (510°), над VI 9,46 (500°). В присутствии наиболее избирательного и активного XIII при гидролизе I образуется смесь фенолов с 30—60% XV, значительную роль при р-ции

играет пиролиз I. Описано получение чистого I. Е. К.

6748. Реакции хлорпроизводных бензотрихлорида с *п*-крезолом, катализируемые хлористым алюминием. Ньюман, Пинкус (Aluminum chloride-catalyzed reactions of chlorinated benzotrichlorides with *p*-cresol. Newman Melvin S., Pinkus A. G.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 6, 996—1002 (англ.)

Изучены р-ции Cl производных бензотрихлорида, содержащих Cl в 2- 4-, 2,4- и 3,4-положениях, с *п*-крезолом (I) в условиях, описанных для р-ции I с $C_6H_5CCl_3$ (см. РЖХим, 1956, 3798). Получены соответствующие производные 2-окси-5-метилбензофенона и диоксоцины. Кроме того при наличии Cl в орто-положении к группе CCl_3 образуются в небольших кол-вах ксантоны, а при р-ции с 3,4-дихлорбензотрихлоридом — 2,6-*бис*-(3′, 4′-дихлорбензоил)-4-метилфенол (II). Соотношение продуктов р-ции зависит от способа разложения полученной при р-ции дихлоралюминиевой соли (III). Ксантоны образуются при разложении эфиром или спиртом в результате частичной перегруппировки III в (IV) и последующего гидролиза. При обработке III петр. эфиром или C_6H_6 и водой ксантоны не образуются, так как анион III очень быстро присоединяет протон и образует хлорпроизводное α, α-дихлор-2-окси-5-метилдифенилметана. Из последнего получаются диоксоцины и хлорпроизводные 2-окси-5-метилбензофенона. Из I и 4-хлорбензотрихлорида получены 4′-хлор-2′-окси-5′-метилбензофенон (V), т. кип. 143—145°/1—2 *мм*, т. пл. 66,4—67,2° (из петр. эф.) и 6,12-*бис*-(4′-хлорфенил)-2,8-диметил-6,12-эпокси-6H, 12H-дибенз-[b, f]-[1,5]-диоксоцин, т. пл. 254,2—255,0° (из водн. диоксана); из 2-хлорбензотрихлорида— 2′-хлор-2-окси-5-метилбензофенон (VI), т. кип. 141—145/°1—2 *мм*, т. пл. 76—77° (из петр. эф.), 6,12-*бис*-(2′-хлорфенил)-2,8-диметил-6,12-эпокси-6H, 12H-дибенз-[b, f]-[1,5]-диоксоцин, т. пл 287—287,5° (из водн. диоксана), и 2-метилксантон, т. пл. 122,8—123,2°, из 2,4-дихлорбензотрихлорида — 2′, 4′-дихлор-2-окси-5-метилбензофенон (VII), т. пл. 92,1—92,8° (из петр. эф.), 6,12-*бис*-(2′, 4′-дихлорфенил)-2,8-диметил- 6,12-эпокси-6H, 12H-дибенз-[b ,f]-[1,5]-диоксоцин, т. пл. 273,5—274° (из водн. диоксана), и 6-хлор-2-метилксантон (VIII), т. пл. 148,2—148,4° (из петр. эф.); из 3,4-дихлорбензотрихлорида (IX, т. кип. 80—85°/1—2 *мм*, n_D^{32} 1,5868) — 3′,4′-дихлор-2-окси-5-метилбензофенон (X), т. пл. 90,2—90,6° (из водн. ацетона), 6,12-*бис*-(3′, 4′-дихлорфенил)-2,8 диметил-6,12-эпокси-6H, 12H-дибенз-[b, f]-[1,5]-диоксоцин, т. пл. 252,7—253° (из водн. диоксана), и II, т. пл. 173,6—174° (из смеси бзл. и циклогексана). Растворением соответствующих диоксоцинов в конц. H_2SO_4 и выливанием в воду получены: V, выход 93,3%; VI, 74,4%; VII, 56,7%, X, 76,4%. Нагреванием 0,191 *г* VII в 5 *мл* диэтиленгликоля с 0,1 *г* KOH при 50—60° 20 мин. получен VIII, выход 83,3%. Р-цией X с IX в CS_2 в присутствии $AlCl_3$ получен II, выход 93%. Н. В.



6749. Орто-гидроксилирование фенолов. Часть IV. Производные пирогаллола. Лаудон, Саммерс (Ortho-hydroxylation of phenols. Part IV. Pyrogallols. Loudon J. D., Summers L. A.), J. Chem. Soc., 1954, March, 1134—1137 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (см. часть III, РЖХим, 1953, 6406) описано получение пирогаллола (I), 4-метил-(II), 5-метил-(III), 4,5-диметил-(IV) и 4,6-диметилпирогаллола (V) окислением при помощи H_2O_2 2-арилокси-3,5-динитробензофенонов с последующим расщеплением образовавшихся 2-(2′-оксиарилокси)- и 2-(2′,6′-диоксиарилокси)-3,5-динитробензофенонов. Фенол добавляют к 2-хлор-3,5-динитробензофенону (VI) в сухом пиридине, через 15 час. выливают в разб. к-ту и выделяют 2-фенокси-3,5-динитробензофенон (VII), т. пл. 142° (из CH_3OH-бзл.). Аналогично VII получают его производные: 3′-метил-VII, т. пл. 159° (из CH_3OH-бзл.); 4′-метил-VII, т. пл. 130° (из CH_3OH-бзл.); 2′,5′-диметил-VII, т. пл. 146° (из бзл.-петр. эф.); 3′, 4′-диметил-VII, т. пл. 164° (из CH_3OH-бзл.); 3′,5′-диметил-VII, т. пл. 217° (из CH_3OH-бзл.); 2′, 3′-бензо-VII, т. пл. 155° (из CH_3COOH)· 3′, 4′-бензо-VII, т. пл. 188° (из CH_3COOH); 2′, 3′-α-нафто-VII, т. пл. 248° (из ксилола); 2′-окси-VII (VIII), т. пл. 160° (из CH_3OH) и 3′-окси-VII, т. пл. 160—163° (из CH_3OH). 0,1 *г* VII растворяют в 0,5 *мл* теплой конц. H_2SO_4, через 30 мин. прибавляют 2,5 *мл* CH_3COOH, охлаждают, окисляют смесью 30%-ного р-ра H_2O_2 (небольшой избыток) и CH_3COOH (1 : 2), через 15—30 мин. выливают на лед и получают VIII. Аналогично получают: из 3′-метил-VII — 5′-метил-VIII, т. пл. 139° (из бзл.-петр. эф.), из 4′-метил-VII — 4′-метил-VIII, т. пл. 139° (из бзл.-петр. эф.), из 2′,5′-диметил-VII—3′, 6′-диметил-VIII, т. пл. 171° (из CH_3OH), из 3′,4′-диметил-VII—4′,5′-диметил-VIII, т. пл. 175° (из сп.), из 3′,5′-диметил-VII—3′,5′-диметил-VIII, т. пл. 183° (из водн. сп.). Окислением VIII посредством H_2O_2 получают 2-(2′,6′-диоксифенокси)-3,5-динитробензофенон (IX), т. пл. 148° (из CH_3COOH-петр. эф.). Аналогично получают: из 5′-метил-VIII—3′-метил-IX, т. пл. 206° (из $CHCl_3$); из 4′-метил-VIII—4′-метил-IX, т. пл. 164° (из бзл.), из 3′,6′-диметил-VIII—3′,4′-диметил-IX, т. пл. 203° (из CH_3OH). Действием на VII пиперидина получают фенол и 3,5-динитро-2-пиперидилбензофенон, т. пл. 125° (из сп.), фенол отделяют извлечением щелочью. В C_6H_6 р-ция протекает медленнее, даже в присутствии CH_3COOH. Аналогично из VIII получают пирокатехин. Р-цией 4′-метил-VIII с CH_2N_2 получают 2-(2′-метокси-4′-метилфенокси)-3,5 - динитробензофенон, т. пл. 186° (из бзл.-петр. эф.), который при расщеплении пиперидином дает 4-окси-3-метокситолуол; пикрат, т. пл. 104°, бензоат, т. пл. 72°. Смешивают 1 моль IX и 1 моль NH_2OH в CH_3OH, через 3 часа отфильтровывают от 5,7-динитро-3-фенилбензизооксазола (т. пл. 244° из бзл.) и из фильтрата выделяют I. Р-р 1 моля IX и 5 молей фенилгидразина в C_6H_6 выдерживают 15 час. и разб. р-ром NaOH извлекают I, т пл. 132° (возогнан при 20 *мм* I). Из C_6H_6 р-ра выделяют 5,7-динитро-1,3-дифенилиндазол, т. пл. 218° (из сп.). Аналогично получают: из VIII — пирокатехин, т. пл. 105° (из бзл.-петр. эф.), из 3′,6′-диметил-VIII—3,6-диметилпирокатехин, т. пл. 102° (из бзл.-петр. эф.); 3′-метил-IX—II, т. пл. 142° (из бзл.); из 4′-метил-IX—III, т. пл. 120° (из бзл.); из 3′, 4′-диметил-IX—IV, т. пл. 148° (из бзл.); из 3′, 5′-диметил-VIII—V, т. пл. 122—123°. А. Е.

6750. Некоторые наблюдения в связи с реакцией окисления персульфатом по Эльбсу. Рао, Рао (Observations on Elbs persulfate oxidation. Rao K. Babu, Rao N. V. Subba), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B — C**)**14**, № 3, B130—B131 (англ.)

Изучалось окисление фенолов надсернокислым калием (I) по Эльбсу. Найдено, что увеличение конц-ии I в три раза по сравнению с ранее разработанной методикой (Baker, Brown, J. Chem. Soc., 1948, 2303) приводит к повышению выхода продукта окисления. Окислением *п*-оксибензойной к-ты получена 3,4-диоксибензойная к-та, выход 50%, из *п*-хлорфенола получен 4-хлорпирокетехин, выход 25%, из *п*-нитрофенола — 4-нитропирокатехин, выход 7%, и из *п*-крезола (II) — 4-метилпирокатехин, выход 14%. В соответствии с

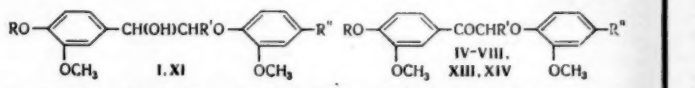
ионно-дипольным механизмом окисления фенолов I в щел. среде, увеличение конц-ии I при окислении I. приводит к более полному превращению II в продукты р-ции, строение которых не установлено. С. С.

6751. Хлорирование гваякола. Три- и тетрахлоргваякол. Фор, Слезьона, Денивель (Sur la chloruration du gaïacol: les tri- et tétrachloro-gaïacol. Fort Roland, Sleziona Joseph, Denivelle Léon), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 810—815 (франц.)

Хлорированием гваякола (I) в лед. CH_3COOH получена смесь трихлоргваякола (II) и тетрахлоргваякола (III); с повышением т-ры увеличивается доля III. II является 2-метокси-4,5,6-трихлор-фенолом, так как при метилировании II образуется 3,4,5-трихлорвератрол, а при деметилировании — 3,4,5-трихлорпирокатехин. II не сочетается с солями диазония, что свидетельствует о наличии Cl в положении 6. В ИК-спектре II при различных конц-иях II в CS_2 полоса поглощения при 2,81 μ, что указывает на наличие двух крупных по размерам заместителей в *орто*-положениях от ОН-группы. Превращением III в тетрахлорвератрол (IV) и частичным метилированием тетрахлорпирокатехина (V) в III установлено, что III является 2-метокси-3,4, 5,6-тетрахлорфенолом. II и III колич. титруются щелочью в присутствии фенолфталеина. Через 25 *мл* 25%-ного р-ра I в CH_3COOH пропускают 15—20 мин. Cl_2 при 30°. Твердый продукт р-ции обрабатывают CS_2, в котором II растворим легче, чем III, выделяют III, т. пл. 121°. 0,0125 моля V (Jackson, McLaurin, Amer. Chem. J. 1907, **37**, 11) в 11,8 *мл* 0,106 н. NaOH и 0,0125 моля $(CH_3)_2SO_4$ нагревают 15 мин. при 50°, из смеси твердых продуктов р-ции извлекают III и V избытком разб. водн. NaOH (в котором IV не растворим), фильтрат подкисляют, V извлекают кипящей водой III, выход 35%, возгоняют при 130°/16 *мм*, т. пл. 121,5° (из 50%-ного сп.), идентичен III, полученному из I. Из 0,01 моля III в 15 *мл* водн. 1 н. р-ра NaOH и 0,011 моля $(CH_3)_2SO_4$ получают IV, т. пл. 88° (из сп.); Деметилированием 1 *г* III по Цейзелю 20 *мл* 57%-ной HJ получают V, т. пл. 194° (из CCl_4). Через 100 *мл* 25%-ного р-ра I в CH_3COOH пропускают 1 час ток Cl_2 при + 5°, отделяют кристаллы и фильтрат хлорируют до выпадения осадка, т. пл. II 110° (из 50%-ного сп.). не дает депрессии с в-вом, полученным хлорированием I в $CHCl_3$ (Causin H., C. r. Acad. sci., 1898, **127**, 759) или действием SO_2Cl_2 на I в CCl_4 (Peratoner A., Ortoleva G., Gazz. chim. ital., 1898, **28**, (I), 229). Метилированием II получают трихлор-3,4,5-вератрол, т. пл. 68°; деметилированием II получают 3,4,5-трихлорпирокатехин, т. пл. 134° (из бзл). II не реагирует с солями диазония. УФ-спектры II, III и V (приведены кривые) имеют близкие $\lambda_{макс}$: для II—295 *мμ* (ε 2800); для III—299 *мμ* (ε 2200) и для V—297 *мμ* (ε 1900). ИК-спектр II резко отличается от спектра III (приведены кривые) наличием полос при 11,58, 12,0 и 12,70μ. Б. М.

6752. Синтез гваяцилглицерин-β-конифери лового эфира и новые опыты, связанные с изучением лигнина. Фрейденберг, Эйзенхут (Synthese des Guajacylglycerin-β-coniferyläthers und weitere Versuche im Zusammenhang mit dem Lignin. Freudenberg Karl, Eisenhut Wolfgang), Chem. Ber., 1955, **88**, № 5, 626—633 (нем.)

Описан синтез гваяцилглицерин-β-конифери лового эфира (I), промежуточного продукта биосинтеза лигнина. Конденсацией ω-бромацетованилонбензилового эфира (II) с ванилином (III) получают ω-(2-метокси-4-формилфенокси)-ацетованилонбензиловый эфир (IV), образующий при формилировании β-окси-α-(2-метокси-4-формилфенокси)-пропиованилонбензиловый эфир (V). При гидрировании V отщепляет $C_6H_5CH_2$-группу, превращаясь в β-окси-α-(2-метокси-4-формилфенокси)-пропиованилон (VI), конденсирующийся с малоновым эфиром в β-окси-α-(2-метокси-4-β-карбэтоксивинилфенокси)-пропиованилон (VII). Попытка синтезировать VII формилированием ω-[2-метокси-4-(β-карбэтоксивинил)-фенокси]-ацетованилонбензилового эфира (VIII), полученного конденсацией II с этиловым эфиром феруловой к-ты (IX), не удалось. Восстановление VII $LiAlH_4$ приводит к I, наряду с которым образуется также дигидропроизводное I (X). Свойства синтетич. I (R_F, цветные р-ции, ИК- и УФ-спектры) совпадают со свойствами природного продукта. Описан также модельный синтез α-(3,4-диметоксифенил)-глицерин-β-[2-метокси-4-(γ-оксипропенил)]-фенилового эфира (XI): бромацетовератрон (XII) конденсируют с IX в ω-[2-метокси-4-(β-карбэтоксивинил)-фенокси]-ацетовератрон (XIII), выделенный в виде двух взаимопревращающихся форм и образующий при формилировании β-окси-α-[2-метокси-4-β-карбэтоксивинил)-фенокси]-пропиоватрон (XIV). который восстановлением $LiAlH_4$ превращают в XI. 20 *г* XII и 36 *г* IX дают при кипячении с 20 *г* безводн.



I R = H, R′ = CH_2OH, R″ = CH = $CHCH_2OH$; IV R = $CH_2C_6H_5$, R′ = H, R″ = CHO; V R = $CH_2C_6H_5$, R′ = CH_2OH, R″ = CHO; VI R = H, R′ = CH_2OH, R″ = CHO; VII R = H, R′ = CH_2OH, R″ = CH = $CHCOOC_2H_5$, VIII R = $CH_2C_6H_5$, R′ = H, R″ = CH = $CHCOOC_2H_5$; XI R = CH_3, R′ = CH_2OH, R″ = CH = $CHCH_2OH$; XIII R = CH_3, R′ = H, R″ = CH = $CHCOOC_2H_5$; XIV R = CH_3, R′ = CH_2OH, R″ = CH = $CHCOOC_2H_5$

K_2CO_3 в 120 *мл* ацетона XIII, выход 83%, считая на XII, т. пл. 123—124° (из CH_3OH). Р-р 10 *г* XIII в 10 *мл* спирта обрабатывают при 35° 0,375 *г* K_2CO_3 и 3,75 *мл* 40%-ного водн. CH_2O, через 40 мин. нейтрализуют и выделяют XIV, т. пл. 123—124° (из водн. ацетона), ацетат, т. пл. 58,5° (из водн. ацетона). Р-р 2 *г* XIV в 100 *мл* тетрагидрофурана добавляют (— 20°, 30 мин.) к р-ру 0,705 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* тетрагидрофурана в атмосфере N_2, промытого щел. р-ром пироглаллола, $Na_2S_2O_6$ и конц. H_2SO_4 и высушенного P_2O_5, через 5 час. добавляют при —10° несколько *мл* этилацетата и затем смесь 45 *мл* тетрагидрофурана, 5 *мл* воды (с 0,3 *г* $Na_2S_2O_6$) и, наконец, твердую CO_2, фильтруют, из фильтрата после обработки выделяют XI, выход 66%, не кристаллизуется. 10 *г* II и 9,1 *г* III образуют при кипячении с 8 *г* безводн. K_2CO_3 в 100 *мл* ацетона IV, выход 77%, т. пл. 129° (из CH_3OH). В условиях формилирования XIII из 10 *г* IV получают V, выход 39%, т. пл. 118,5° (из C_6H_6). При гидрировании 5 *г* V с $Pd/BaSO_4$ (0,25 *г* Pd) в CH_3OH получают VI, выход 85%, т. пл. 96° (из водн. CH_3OH). 5 *г* XII и 2,85 *г* $H_2C(COOH)COOC_2H_5$ дают при нагревании (55°, 20 час.) в 5 *мл* пиридина в присутствии нескольких капель $C_6H_5NH_2$ и пиперидина VII, т. пл. 120,5° (из C_6H_6). При нагревании в р-ре до 65° VII отщепляет CH_2O. В условиях, аналогичных восстановлению XIII, и последующим хроматографированием на бумаге и противоточным распределением, из 5,5 *г* VII получают I, выход 60%, не кристаллизуется, УФ-спектр 233, 252, 280, 300 *мμ*, ИК-спектр 3,0, 3,42, 3,50, 3,54, 6,05, 10,35 μ. При гидрировании с $Pd/BaSO_4$ (0,04 *г* Pd) в метаноле I превращается в X, выход 90%, 2,4-динитрофениловый эфир (из 1,5 *г* X и 1,5 *г* 2,4-динитрофторбензола), т. пл. 149—150° (из водн. CH_3OH). 10 *г* и 13,3 *г* IX при кипячении 40 мин. с 8 *г* K_2CO_3 в 120 *мл* ацетона дают VIII, выход 81%, считая на II, т. пл. 124,5° (из CH_3OH). Аналогично из 10 *г* II и 13 *г* этилового эфира дигидроферулавой к-ты получают ω-[2-метокси-4-(β-карбэто-

ксиэтил)-фенокси]-ацетованилонбензиловый эфир, выход 75%, считая на II, т. пл. 64° (из сп.). Л. Б.

6753. О некоторых новых диолах ряда синтетических эстрогенных веществ. Гичталер, Клеменчиц (Über einige neue Diole aus der Reihe der syynthetischen Östrogene. Gitschthaler K. von, Klementschitz W.), Scientia pharamac., 1955, **23**, № 2, 79—83 (нем.)

Синтезированы 1,2-дициклопропил-1,2-ди-(*п*-метоксифенил)-этандиол-1,2 (I), 2,3-ди-(2,3,4-триметоксифенил)-(II) и 2,3-ди-(2-окси-3,4-диметокси)-бутандиол-2,3 (III) восстановлением амальгамой Al соответственно циклопропил-*п*-метоксифенилкетона (IV), 2,3,4-триметоксиацетофенона (V) и 2-окси-3,4-диметоксиацетофенона (VI). Для подтверждения того, что I не является 1,2-дипропил-1,2-ди-(*п*-метоксифенил)-этандиолом-1,2-(VII), который может образоваться из IV в результате восстановления CO-группы и одновременного гидрогенолиза 3-членного цикла, был получен VII восстановлением *п*-метоксибутирофенона(VIII). Строение III подтверждено метилированием его посредством CH_2N_2 до II. Более высокоплавким изомерам I—III и VII по аналогии с известными случаями приписана *мезо*-форма. Низкоплавкие изомеры, находящиеся в маточном р-ре, не удалось выделить в кристаллич. виде. *п*-пивалоиланизол не восстанавливается в выбранных условиях, вероятно, из-за наличия пространственных препятствий. 10 *г* мелконарезанной Al-фольги обрабатывают короткое время 10%-ным KOH, промывают водой и амальгамируют 700 *мл* 0,5%-ной $HgCl_2$. Амальгаму хорошо промывают водой, спиртом и этилацетатом и немедленно вносят в р-р 11,6 *г* IV в 80 *мл* этилацета, насыщ. водой, перемешивают 30 мин. при ~18°, затем 2 часа при 70 и оставляют на 3 часа (70°). Фильтрат упаривают в вакууме, остаток обрабатывают спиртом и получают I, выход 2 *г*, т. пл. 163,5—164° (из сп.). Аналогично получают II (2,8 *г* из 10 *г* V), т. пл. 152—152,5° (из сп.), III (0,8 *г* из 7,5 *г* VI), т. пл. 199—200° (из лед. CH_3COOH) и VII (5,5 *г* из 20 *г* VIII, восстанавливают в фенилацетате), т. пл. 157,5—158° (из сп.). VI синтезирован следующим путем: метилциклопропилкетон окисляют NaOBr до циклопропанкарбоновой к-ты; последнюю с $SOCl_2$ превращают в хлорангидрид, который конденсируют (4 часа при охлаждении смесью льда и соли и 2 часа при ~ 18°) с анизолом в присутствии $AlCl_3$ в CS_2, т. кип. 175—181°/14 *мм*. I—III предполагается испытать на биологич. активность. В. З.

6754. Каталитическое гидрирование в ряду оксибензойных альдегидов при помощи скелетного Ni. Келеченьи-Дюмесниль (Hydrogénation catalytique dans la série des aldéhydes hydroxybenzõiques, au moyen du nickel Raney. Kelecsenyi-Dumesnil Eric), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 815—816 (франц.)

Установлено, что гидрирование оксибензойных альдегидов на скелетном Ni наиболее удобно для получения *о*- и *п*-оксибензиловых спиртов. Восстановлением 2-окси-5-нитробензойного альдегида получен 2-окси-5-аминобензиловый спирт (I). 2-окси-5-нитробензиловый спирт при нормальном давлении дает I в водн. р-ре при 60° (выход 92%), а в спирт. р-ре — при ~ 20°. Гидрирование *о*-салицилового альдегида в водн. р-ре при обычном давлении и при давлении 15 и 55 *кг/см*^{2} и 50° дает *о*-крезол; в спирт. р-ре — *о*-оксибензиловый спирт; гидрирование *п*-оксибензойного альдегида в спирт. р-ре при нормальных давлении и т-ре — *п*-оксибензиловый спирт (т. пл. 132°). Гидролизом хлорометильного производного I получают I с т. пл. 125°. С. К.

6755. Синтез тиосемикарбазона 2-*н*-бутокси-4-ацетаминобензальдегида и промежуточных соединений. **Танака** (Synthesis of 2-n-butoxy-4-Acetaminobenzaldehyde thiosemicarbazone and related compounds. Tanaka Yutaka G.), J. Scient. Res. Inst., 1954, **48**, Sept., 192—196 (англ.)

Описан синтез тиосемикарбазона 2-*н*-бутокси-4-ацетаминобензальдегида (I) по схеме: C_6H_3(1-CH_3) (2-OH) (4-NO_2) (II) → C_6H_3 (1-CH_3) (2-OC_4H_9-*н*) (4-NO_2) (III)→ →C_6H_3 (1-CHO) (2-OC_4H_9-*н*) (4-NH_2) (IV) → C_6H_3 (1-CHO) (2-OC_4H_9-*н*) (4-CH_2CONH) (V) → I. К кипящему р-ру 0,13 моля 2-амино-4-нитротолуола в 300 *мл* 10%-ной HCl прибавляют водн. р-р 0,138 моля $NaNO_2$, получают II, выход 93%, т. кип. 180°/15 *мм*, т. пл. 118°. Смесь 0,132 моля II, 0,15 моля NaOH и 80 *мл* воды нагревают до 103° и при размешивании вносят 0,15 моля бутилового эфира *п*-толуолсульфокислоты; через 3 часа отделяют III, выход 78%, т. пл. 52 (из сп.). Нагревают до кипения р-р 0,05 моля III в 80 *мл* спирта, прибавляют приготовленный отдельно плав 0,05 моля $Na_2S \cdot 9H_2O$ и 0,05 моля серы, кипятят 3—3,5 часа до прозрачно-малиновой окраски (дальнейшее нагревание приводит к образованию большого кол-ва полимерных продуктов), обрабатывают паром до появления мутного дистиллата, фильтруют в горячем виде и оставляют, защищая от кислорода воздуха, на 12 час.; выпадает осадок IV, выход 55%, т. разл. 138—140°. Побочно получены 2-*н*-бутокси-4-аминотолуол (VI), т. кип. 127°/0,4 *мм*, и полимер IV, т. разл. 365°; последний образуется также при нагревании IV до 195° при давлении 0,4 *мм*. Взаимодействием 0,8 *г* VI и 0,45 *г* $(CH_3CO)_2O$ (VII) (экзотермич. р-ция) получен N-ацетил-VI, выход 95%, т. пл. 96° (из разб. сп.). Аналогичным образом (с добавлением 1 капли конц. H_2SO_4) из IV и VII получают V, выход 92%, т. пл. 139° (из разб. сп.). К смеси 0,5 *г* V, 4 *мл* спирта и 0,65 *мл* воды при кипении прибавляют кипящий р-р 0,19 *г* тиосемикарбазида в 1,3 *мл* воды и кипятят 1,5 часа, выход 100%, т. разл. 216° (из CH_3OH). А. Т.

6756. Получение *п*-метилацетофенона путем окисления *п*-цимола азотной кислотой. Кулеша, Мадалинский (Otrzymywanie *p*-metyloacetofenonu przez utlenianie *p*-cymenu kwasem azotowym. Kulesza J., Madaliński W.), Przem. chem., 1955, **11**, № 3, 141—144 (польск.; резюме русс., англ.)

п-Цимол (I) окисляют 21%-ной HNO_3 (75% теоретич. кол-ва, 85°,6 час.), выливают в воду, масло подщелачивают р-ром соды, перегоняют с паром, выход *п*-метилацетофенона ~ 25% на взятый и 41% на прореагировавший I, т. кип. 115—116°/23 *мм*. Результаты подтверждены на опытной установке. Побочные продукты р-ции: *п*-метилбензойная к-та и незначительное кол-во терефталевой к-ты. Т. А.

6757. Исследование фенилэтинилкарбинола и его производных. 2. Синтез фенилацетона. Хирао (フェニルエチニルカルビノールとその誘導體に關する研究. (第 2 報). フェニルアセトンの合成. 平尾一郎), 工業化學雜誌, Kogё kagaku dзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 4, 265—266 (япон.)

Фенилацетон (I) синтезирован из фенилэтинилкарбинола (II), через стадии образования фенилацетилкарбинола (III) и 1,2-диокси-1-фенилпропана (IV). Установлены следующие оптимальные условия получения II (выход 40%) из C_6H_5CHO и C_2H_2: pH среды 7,5—7,8, т-ра р-ции ~ 120°, давление 25—30 *ат* C_2H_2 при 120°, окончание р-ции — при прекращении поглощения C_2H_2, лучший р-ритель — 85—90%-ный CH_3OH. Катализатор применяется не более 4—5 раз; при более длительном употреблении он превращается в CuC_2, что ведет к увеличению времени поглощения C_2H_2 и к понижению выхода II. При гидратации 30 *г* II р-ром

0,5 *г* $HgSO_4$ и 0,5 *г* H_2SO_4 в 70%-ном CH_3OH получен III, выход 89%. В автоклав загружали 12 *г* III, 15 *мл* CH_3OH и 2 *г* скелетного Ni и насыщали H_2 30 мин. при 20° и 50 *ат*, получен IV, выход 95%, т. кип. 115—117°/13 *мм*, т. пл. 91—92°. Нагреванием (3 часа) 10 *г* IV с 5-кратным кол-вом 20%-ной H_2SO_4 синтезирован I, выход 73%, т. кип. 110—115°/12 *мм*, семикарбазон, т. пл 182—183°. При нагревании IV с другими к-тами выход I составлял: с 50%-ной H_3PO_4 74%, 17%-ной HCl 37%, 30%-ной $(COOH)_2$ 0%. IV также может быть получен с выходом 10—15% при экстрагировании маточного р-ра хлоргидрата DL-эфедрина при его синтезе каталитич. восстановлением III в CH_3OH, содержащем CH_3NH_2 Е. Р.

6758. Соединения с потенциальной активностью против облучения летальными дозами. III. Синтезы арилоксикетонов, катализируемые трехфтористым бором. Бы У Хой, Сеай (Compounds with potential activity against lethal radiations. III. Boron trifluoride-catalyzed synthesis of hydroxy aryl ketones. Buu Hoi Ng. Ph., Séailles Jean, Jr), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 5, 606—609 (англ.)

С целью получения в-в, оказывающих защитное действие против смертельной радиации (на мышах), конденсацией алифатич. к-т с фенолами и нафтолами в присутствии BF_3 синтезирован ряд оксиарилкетонов. Установлено, что защитной активностью против летальной дозы рентгеновских лучей обладают только легко окисляющиеся кетоны (производные прокатехина, пирогаллола и нафтолов). Высокой активностью обладает 1-бегеноилнафтол-2 (I); 2-бегеноилнафтол-1 (II) не активен. Смесь 1 моля к-ты и 1,25 моля фенола насыщают (2—3 часа) при 65—85° BF_3, обрабатывают водой и получают оксиарилкетоны с выходом 75% (из монофенолов) и 95—98% (из полифенолов). В случае высокоплавящихся к-т и фенолов р-цию проводят в CCl_4. Получены: 3-ацетил-6-оксидифенил, т. пл. 173°; 4-ω-хлорацетилпрокатехин, т. пл. 173°, ω-хлоргаллоацетофенон, т. пл. 167°; ω-хлорацетофенон, т. пл. 132°; 4-пропионилпрокатехин, т. пл. 148°; 3-пропионил-6-оксидифенил, т. пл. 154°; 2-пропионилнафтол-1, т. пл. 82°; 1-пропионилнафтол-2, т. пл. 72°; 4-*н*-бутирилпрокатехин, т. пл. 147°; 4-капроилрезорцин; т. пл. 58°;4-лауроилпирогаллол, т. пл. 78°; 4-оксипальмитофенон, т. пл. 80°; 4-пальмитоилрезорцин, т. пл. 95°; 4-пальмитоилпирогаллол, т. пл. 92°; 2-пальмитоилнафтол-1, т. пл. 82°; 4-оксистеарофенон, т. пл. 89°; 4-стеароилрезорцин, т. пл. 99°; 4-стеароилпирогаллол, т. пл. 93°; 2-стеароилфлороглюцин, т. пл. 126°; 2-стеароилнафтол-1, т. пл. 82°; 4-бегеноилфенол, выход 75%, т. пл. 96—97° (из лигр. или циклогексана); 2-бегеноил-4-метилфенол, выход 90—95%, т. пл. 80—81° (из лигр.); 2-пальмитоил-4-метилфенол, т. пл. 61° (из петр. эф.); 2-стеароил-4-метилфенол, т. пл. 69°; 2-миристоил-4-хлор-5-метилфенол, т. пл. 81° (из CH_3OH); 2-пальмитоил-4-хлор-5-метилфенол, т. пл. 86° (из петр. эф.); 2-стеароил-4-хлор-5-метилфенол, т. пл. 88° (из сп. или лигр.); 2-бегеноил-4-хлор-5-метилфенол, т. пл. 92—93° (из сп.-бзл.); 2-миристоил-нафтол-1, выход 90%, т. пл. 80—81°; II, т. пл. 94° (из CH_3COOH); 2-бегеноил-4-бромнафтол-1 (бромированием II), т. пл. 91—92° (из CH_3COOH); I, т. пл. 79—80° (из циклогексана); 4-(γ-циклогексилкапроил)-фенол (III), т. пл. 99° (из петр. эф.); 2,6-дибром-4-(γ-циклогексилкапроил)-фенол (бромированием III), выход 95%, т. пл. 67—68° (из петр. эф.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 833.

Л. Л.

6759. Изучение фаликаина. IV. О 4-алкоксифенилвинилкетонах. Профт, Рунге, Юмар (Zur Kenntnis der Falicaine. IV. Über 4-alkoxyphenylvinylketone. Profft E. von, Runge F., Jumar A.), J. prakt. Chem., 1954, **1**, № 1-2, 57—86 (нем.)

Пиролиз 4-алкокси-β-пиперидинопропиофенонов n-$ROC_6H_4CO(CH_2)_2NC_5H_{10}$ (I) приводит к n-$ROC_6H_4COCH{=}CH_2$ (II). На основании прежних данных (Raudonat, Dissert., Rostock, 1953) и мономолекулярного порядка р-ции рассчитаны константы скорости распада хлоргидрата I (R=C_3H_7) при 70, 100 и 125° соответственно $6{,}4\cdot10^{-4}$; $3{,}9\cdot10^{-3}$; $1{,}7\cdot10^{-2}$, время полураспада 1080, 175, 41 мин. и средняя энергия активации 16,2 *ккал/моль*. Предложен путь синтеза II путем конденсации β-хлорпропиолилхлорида (III) с C_6H_5OR и отщеплением HCl от образовавшегося n-$ROC_6H_4COCH_2CH_2Cl$ (IV). Отщепление HCl от IV легко происходит при их перегонке, а также при действии слабых оснований на их спирт. р-ры. Аналогичным способом получены n-RSC_6H_4CO-CH_2CH_2Cl (V) и n-$RSC_6H_4COCH{=}CH_2$ (VI). II трудно поддаются очистке, легко полимеризуются; при гидрировании дают соответствующие пропиофеноны, легко присоединяют Br_2. Дибромпроизводные через уротропиновый комплекс превращаются в соответствующие α,β-диаминопроизводные, хлоргидраты которых обладают довольно сильным анестезирующим действием; II присоединяют H_2O_2, образуя окиси алкенов, гидролиз которых приводит к *d,l*-диоксисоединениям. При взаимодействии II (R=CH_3) с NH_2OH образуется соответствующий изоксазолин и N,N-ди-(β-4-пропоксибензоилэтил)-гидроксиламин (VII). Взаимодействие II и IV с $C_6H_5NHNH_2$ приводит к 1-фенил-3-(4-алкоксифенил)-Δ^2-пиразолинам (VIII), обладающим флуоресцирующими свойствами, наиболее ярко выраженными у сернистых аналогов. Введение NO_2-группы в пара-положение 1-фенильного ядра значительно ослабляет флуоресценцию, а введение двух NO_2-групп полностью уничтожает ее. Для получения интересных в фармакологич. отношении препаратов получен ряд продуктов присоединения аминов к II и VI. Диэтиламиноэтиловый эфир 4-аминобензойной к-ты (IX) с II (R=C_3H_7) дает β-диэтиламиноэтиловый эфир 4-(4-пропоксифенил-1′-оксипропил)-аминобензойной к-ты (IXa), обладающий слабовыраженными поверхностноанестетич. свойствами; из II (R=*изо*-C_5H_{11}) и n-аминосалициловой к-ты (X) получен β-(3′-окси-4′-карбоксианилино)-4′-изоамилоксипропиофенон (XI); из II (R=C_3H_7) и амида сульфаниловой к-ты (XII) получен β-(4-амидосульфонианилино)-пропоксипропиофенон (XIII). С помощью р-ции Манниха из 4-пропоксиацетофенона (XIV) получен ди-(β-4-пропоксибензоилэтил)-амин (XV), обладающий слабыми анестетич. свойствами; из IV (R=C_3H_7) по Габриелю получен 4-пропокси-β-аминопропиофенон (XVI). При присоединении первичных алифатич. аминов образуется смесь вторичных и третичных аминов; из 2 молей II (R=C_3H_7) и 1 моля CH_3NH_2 получен ди-(β-4-пропоксибензоилэтил)-метиламин (XVII). Присоединение 4-пропоксибензиламина (XVIII) к II идет с трудом и приводит к неактивным продуктам. Присоединение вторичных аминов к II и VI приводит к $RC_6H_4CO(CH_2)_2N(R')_2$ (XIX), являющихся высокоактивными анестетиками. У полученных XIX, содержащих одинаковый амин, анестетич. активность растет от CH_3O до n-$C_5H_{11}O$; между активностью продуктов *н-* и *изо*-строения нет определенной зависимости. При изменении аминосоставляющей наибольшей активностью обладают XIX ($N(R')_2 = NC_5H_{10}$ и NC_6H_{12}); далее активность падает в следующем порядке: $N(R')_2$=NC_4H_8,NC_4H_8O, $N(C_2H_5)_2$, $N(CH_3)_2$. «Тиофаликаины» обладают значительно более высокой анестезирующей активностью. При окислении серы до сульфогруппы активность полностью пропадает. 4-*н*-пропоксистирол-β-пиперидиноэтилкетон (XXa) обладает по сравнению с родственным ему по строению XIX (R=n-C_3H_7O, $N(R')_2 = NC_5H_{10}$) значительно более

слабой активностью, а *н*-пропиловый эфир β-пиперидинопропионовой к-ты (XX) ею совсем не обладает. При замене пиперидина на пиридин активность почти не падает. Из соответствующих II получены также 1,3-диметил-7-(4-изоамилоксибензоилэтил)-ксантин(XXI) и 1,3-ди-(4-пропоксибензоилэтил)-5,5-диэтилбарбитуровая к-та (XXII). Присоединением $SC(NH_2)_2$ к II (R=*изо*-C_5H_{11}) получена 4-изоамилоксибензоилэтилтиомочевина (XXIII), фенольный коэфф. которой против *Staphylococcus aureus* и *Bacterium coli* соответственно составляет 61 и 100. При нагревании IV со спиртами легко получаются β-алкоксипроизводные. Синтезирован 4-изоамилокси-β-цианопропиофенон (XXIV) и осуществлено его омыление как до β-(4-изоамилоксибензоил)-пропионовой к-ты (XXV), так и до ее амида (XXVI), строение которого может быть представлено в виде производного пирролидона: $C(OH)(C_6H_4OR)CH_2CH_2CONH$. Осуществлен синтез XXV из ROC_6H_5 и ангидрида янтарной к-ты (XXVII). В присутствии оснований осуществлено присоединение к 2 молям II 1 моля CH_3NO_2 с образованием 4-нитро-1,7-ди-(пропоксифенил)-гептандиона-1,7 (XXVIII). Присоединение $C_6H_5CH_2NO_2$ приводит к *d,l*-γ-нитро-γ-фенил-4-пропоксибутирофенону (XXIX), при гидрировании которого образуется *d,l*-2-(4-пропоксифенил)-5-фенил-Δ^1-пирролин (XXX); строение последнего доказано бензоилированием с образованием $C_6H_5CONHCH(C_6H_5)CH_2CH_2COC_6H_4OR$ (XXXI). При присоединении $NCCH_2CONH_2$ к II (R=C_3H_7) образуется α-циан-α,α-ди-(4-пропоксибензоилэтил)-ацетамид (XXXII). 2 моля CH_2=CHCN смешивают с 600 *мл* конц. HCl, нагревают при 100° 2 часа, отделяют NH_4Cl, отгоняют HCl, к остатку добавляют 560 *мл* $SOCl_2$, кипятят 5 час. и с выходом 72—85% получают III, т. кип. 144—145°. К смеси 0,25 моля III, 0,25 моля ROC_6H_5 и 200 *мл* CS_2 прибавляют при размешивании 37 *г* $AlCl_3$, нагревают 1 час до растворения $AlCl_3$ и получают следующие IV [перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С (из петр. эф.)]: CH_3, 53—60, 65; C_2H_5, 42—46, 45; *н*-C_3H_7, 77—84, 52,5; *н*-C_4H_9, 83—90, 53,5—54,5; *изо*-C_4H_9, 45, 56,5—57; *н*-C_5H_{11}, 30,45; *изо*-C_5H_{11}, 72—80, 52,5; *н*-$C_{12}H_{25}$, 70—72, 69. Аналогично IV получают следующие V (указаны R, выход в %, т. пл. в °С): *изо*-C_3H_7, 68, 59—59,5; *н*-C_4H_9, 84, 69; *изо*-C_5H_{11}, 81, 56—56,5. 0,1 моля IV растворяют в 50 *мл* CH_3OH, добавляют 12 *г* CH_3COOK и кипятят некоторое время. Полученный метанольный р-р II пригоден для дальнейшего использования. Для выделения II экстрагируют 70 *мл* $CHCl_3$, осторожно отгоняют р-ритель; полученный с колич. выходом II перегоняют. Получены следующие II: R=*н*-C_3H_7, т. кип. 110—111°/0,9 *мм*, 193—194°/20 *мм*, n_D^{20} 1,5427, d^{20} 1,0450; R=*изо*-C_5H_{11}, т. кип. 122—123°/0,6 *мм*, n_D^{20} 1,5278, d^{20} 1,0030. Р-р 0,0125 моля IV (R=*н*-$C_{12}H_{25}$) в теплом CH_3OH кипятят 3 мин. с конц. р-ром 0,8 *г* KOH в CH_3OH, экстрагируют $CHCl_3$ и получают 4-додецилокси-β-оксипропиофенон, т. пл. 59° (из петр. эф.). Р-р 0,03 моля II (R=C_3H_7) в 100 *мл* спирта гидрируют в присутствии 0,5 *г* скелетного Ni и с выходом 82% получают XIV, т. кип. 157—160°/13 *мм*, т. пл. 31°, n_D^{23} 1,5292, оксим, т. пл. 129—130° (из сп.). II (R=C_3H_7) встряхивают несколько минут с избытком конц. HCl и получают IV (R=C_3H_7). 0,05 моля II (R=C_3H_7) в 50 *мл* $CHCl_3$ бромируют 0,05 моля Br_2 в 40 *мл* $CHCl_3$ и получают *d,l*-пропокси-α,β-дибромпропиофенон (XXXIII), т. пл. 58—59°. Смесь 0,05 моля XXXIII, 14 *г* уротропина и 150 *мл* $CHCl_3$ нагревают несколько часов, оставляют на неделю, отделяют 17 *г* продукта присоединения и расщепляют его р-ром 18 *мл* конц. HCl в 140 *мл* спирта, выход дихлоргидрата *d,l*-4-пропокси-α,β-диаминопропиофенона 41%, т. пл. 204—205° (из сп.). 0,05 моля II (R=C_3H_7) в 85 *мл* CH_3OH постепенно смешивают с 23 *мл* 30%-ной H_2O_2 и при охлаждении добавляют 12,5 *мл* 15%-ного NaOH, на другой день выливают в 500 *мл* воды, экстрагируют эфиром, остаток после отгонки р-рителя кипятят 4 часа с 140 *мл* 0,1 н. HCl и получают *d,l*-4-пропокси-α,β-диоксипропиофенон, выход 33%, т. пл. 122° (из 0,1 н. HCl). Смешивают спирт. р-р 0,005 моля IV (R=C_3H_7) и водн. р-р 0,01 моля $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,015 моля KOH, кипятят 4 часа и получают 3-(4-пропоксифенил)-изоксазолин (XXXIV), выход 49%, т. пл. 73° (из сп. или ацетона). К смеси спирт. р-ра 0,02 моля 4-пропокси-β-ацетоксипропиофенона (XXXV) и конц. водн. р-ра 0,04 моля $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,12 моля KOH прибавляют спирт до образования гомогенного р-ра, кипятят 2 часа и получают XXXIV, выход 61%, и 0,6 *г* VII, т. пл. 148° (из CH_3OH). При нагревании VII с 20%-ной HCl в течение 6 час. получают соответствующий дикетон, т. пл. 131—132° (разл.). Смешивают эквивалентные кол-ва II и $C_6H_5NHNH_2$ в спирт. р-рах, оставляют на несколько часов и с хорошим выходом получают VIII. К спирт. р-ру 0,02 моля IV добавляют 0,04 моля $C_6H_5NHNH_2$ и на другой день с выходом 80—95% получают VIII [указывается алкоксигруппа, т. пл. в °С (из сп.)]: OCH_3, 142,5—143; OC_2H_5, 127; OC_3H_7-*н*, 137; OC_4H_9-*н*, 126,5—127; OC_4H_9-*изо*, 143—144; OC_5H_{11}-*изо*, 122—123; $OC_{12}H_{25}$-*н*, 111; C_4H_9-*н*, 127—128; CH_3, 127—129°. Р-р 0,01 моля *н*-бутил-4-β-пиперидинопропилонилсульфона (XXXVI) в 10 *мл* спирта кипятят 1 час с 0,01 моля $C_6H_5NHNH_2$ и получают 1-фенил-3-(4-*н*-бутилфенилсульфон)-Δ^2-пиразолин, выход 60%, т. пл. 117°. Из IV (R=CH_3) и 4-нитрофенилгидразина получают 1-(4-нитрофенил)-3-(4-пропоксифенил)-Δ^2-пиразолин, выход 63%, т. пл. 132—133°; применение 2,4-динитрофенилгидразина дает 1-(2,4-динитрофенил)-3-(4-пропоксифенил)-Δ^2-пиразолин, т. пл. 176°. К метанольному р-ру 0,05 моля II (R=C_3H_7) прибавляют р-р 7,15 *г* α-нафтиламина в 130 *мл* спирта и получают β-(α-нафтиламино)-4-пропоксипропиофенон, выход 92%, т. пл. 101,5° (из сп.). Ацетилированием 4-аминофенола, алкилированием ацетиламинофенола бромистым алкилом и последующим гидролизом получают 4-аминофенил-*н*-алкиловые эфиры: пропиловый, т. кип. 137°/11 *мм*; бутиловый, т. кип. 155—157°/23 *мм*; амиловый, т. кип. 180°/24 *мм*; додециловый, т. пл. 96—96,5°. К метанольному р-ру II (R=C_3H_7) прибавляют спирт. р-р 0,05 моля 4-аминофенилалкилового эфира и получают следующие *н*-$C_3H_7OC_6H_4CO(CH_2)_2NHC_6H_4OR$-*п* [перечисляются R, выход в %, т. пл. °С (из сп.)]: H, 94, 156,5—157; CH_3, 96, 142,5; C_2H_5, 93,5, 149; C_3H_7, 94, 143,5; C_4H_9, 98, 134; C_5H_{11}, 90, 134—135; $C_{12}H_{25}$, 98, 118. Описанным выше способом из 0,05 моля основания IX с выходом 65% получают IXa, т. пл. 141,5—142° (из сп.); аналогично получают изоамилоксипроизводное, выход 62%, т. пл. 144°. Р-р 0,0125 моля Na-соли X в 60 *мл* спирта смешивают с 12,5 *мл* 2 н. HCl и прибавляют к метанольному р-ру 0,0125 моля II (R=*изо*-C_5H_{11}), получают 97% XI, т. разл. 175—181° (из сп.-ацетона). Аналогично из 0,05 моля XII с выходом 96% получают XIII, т. пл. 204° (из сп.). К кипящей смеси р-ров 0,1 моля NH_4Cl в горячей воде и 13,5 *г* параформальдегида в 135 *мл* спирта по каплям прибавляют 0,3 моля XIV, кипятят 8 час., добавляют еще 9 *г* параформальдегида и кипятят 22 часа; выход XV 24%, т. пл. 184° (из сп.). К р-ру 0,02 моля IV (R=C_3H_7) в 20 *мл* диметилформамида прибавляют 3,8 *г* фталимида калия, нагревают 1 час при 60° и получают фталимидное соединение, выход 90%, т. пл. 136—137°; 0,033 моля фталимидного соединения кипятят 60 час. в смеси 32 *г* конц. HCl и 42 *г* лед. CH_3COOH и получают хлоргидрат XVI, выход 61%, т. пл. 167—168° (из сп.-ацетона); ацетильное производное, т. пл. 100,5—101°. Аналогично получают изоамилоксипроизводное,

ацетильное производное, т. пл. 93°. К р-ру 0,05 моля **II** (R=C_3H_7) в CH_3OH прибавляют 0,05 моля 33%-ного спирт. CH_3NH_2, через 3 дня получают хлоргидрат **XVII**, выход 25%, т. пл. 163° (из ацетона), основание, т. пл. 117°. Нагреванием до 150° смеси 300 *г* пропилфенилового эфира и 15 *г* плавл. $ZnCl_2$ получают фталимидное соединение, т. пл. 90—91°, 100 *г* которого с 120 *мл* спирта, 200 *г* 30%-ного NaOH и 400 *мл* воды перемешивают в атмосфере N_2 до растворения и получают 30 *г* хлоргидрата **XVIII**, т. пл. 258—259° (из сп.-ацетона), основание, т. кип. 95°/1,4 *мм*, карбонат, т. пл. 102—102,5°, ацетильное производное, т. пл. 96—96,5°. Эквимолярные кол-ва 4-пропоксибензилхлорида и фталимида калия нагревают при 170—180° без р-рителя или в р-ре ксилола, или диметилформамида и после гидролиза получают **XVIII**. К метанольному р-ру 0,05 моля **II** или **VI** прибавляют р-р 0,05 моля вторичного амина в 20 *мл* спирта и на другой день получают **XIX** [перечисляются R, $N(R')_2$, выход в %, т. пл. хлоргидрата в °С (из сп. или ацетона)]: *н*-C_3H_7O, $N(CH_3)_2$, 85, 141—143; *н*-C_3H_7O, $N(C_2H_5)_2$, 50, 123—124; *н*-C_3H_7O, NC_5H_{10} (пиперидил), 88, 164—165°; *изо*-$C_5H_{11}O$, NC_5H_{10}, 85, 172,5—173, основание, т. пл. 71,5°; CH_3, NC_5H_{10}, 89, 176, основание, т. пл. 49°; CH_3O, NC_4H_8O (морфолил), 85, 207,5; C_2H_5O, NC_4H_8O, 82, 193; *н*-C_3H_7O, NC_4H_8O, 87, 176—177; *н*-C_4H_9O, NC_4H_8O, 78, 171; *изо*-C_4H_9O, NC_4H_8O, 95, 190; *н*-$C_5H_{11}O$, NC_4H_8O, 83, 159; *изо*-$C_5H_{11}O$, NC_4H_8O, 81, 178, основание, т. пл. 55°; *н*-$C_{12}H_{25}O$, NC_4H_8O, 56, 151,5, основание, т. пл. 39°; *изо*-C_4H_9O, NC_4H_8 (пирролидил), 32, 153; *изо*-$C_5H_{11}O$, NC_4H_8, 80, 137—138; *н*-C_3H_7O, NC_6H_{12}, 65, 156; *изо*-$C_5H_{11}O$, NC_6H_{12}, 75, 154—155; основание, т. пл. 52°; *н*-C_4H_9S, $N(C_2H_5)_2$, 61, 126—127; *изо*-C_3H_7S, NC_5H_{10}, 60, 174—175; *н*-C_4H_9S, NC_5H_{10}, 80, 150, основание, т. пл. 48°; *изо*-$C_5H_{11}S$, NC_5H_{10}, 45, 153, основание, т. пл. 46°; *н*-C_4H_9S, NC_4H_8O, 70, 167,5—168; *изо*-$C_5H_{11}S$, NC_4H_8O, 79, 178. К р-ру 0,005 моля хлоргидрата 4-*н*-бутилмеркапто-β-пиперидилпропиофенона в 10 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 2,75 *мл* 30%-ной H_2O_2 и оставляют на 6 час. при 40—50°, получают **XXXVI**, выход 65%, т. пл. 97—97,5° (из бзл.), хлоргидрат, т. пл. 172—173° (из сп.). 0,05 моля $ClCH_2CH_2COOC_3H_7$ и 0,1 моля $C_5H_{11}N$ в спирт. р-ре дают 86% хлоргидрата **XX**, т. пл. 130—131° (из ацетона); хлоргидрат изоамилового эфира β-пиперидилпропионовой к-ты, выход 84%, т. пл. 165—166°. К смеси 20 *г* 4-пропоксибензальдегида, 40 *г* ацетона, 800 *мл* спирта и 1 *л* воды по каплям прибавляют 20 *г* 10%-ного NaOH, оставляют на 3 дня и получают 15,2 *г* 4-пропоксибензальацетона, т. пл. 56°, 0,075 моля которого кипятят 2,5 часа с 3,4 *г* параформальдегида, добавляют еще 2,2 *г* параформальдегида, кипятят 2 часа и с выходом 66% получают **XXa**, т. пл. 197,5° (из сп.). К 0,1 моля **IV** прибавляют 96 *мл* пиридина, нагревают 15 мин. и получают *п*-$RC_6H_4COCH_2$-$CH_2NC_5H_5Cl$ [приводятся R, выход %, т. пл. в °С (из сп. или сп.-ацетона)]: H, 70, 195—196; *н*-C_3H_7O, 82, 165—166; *изо*-$C_5H_{11}O$, 84, 174. Гидрированием р-ра 0,05 моля хлоргидрата **I**, (R=C_3H_7) в 200 *мл* воды с 5 каплями HCl над 1 *г* Pd/C с выходом 38% получают *п*-$C_3H_7OC_6H_4CH=CH-CH_2NC_5H_{10}\cdot HCl$ (**XXXVII**), т. пл. 223—224°, основание, т. кип. 144—148°/0,3 *мм*, т. пл. 30,5°. Смесь 0,1 моля **I** (R=C_3H_7), 300 *мл* абс. *изо*-C_3H_7OH и 0,25 моля $Al(OC_3H_7\text{-}изо)_3$ нагревают 7 час. и получают 7,3 *г* **XXXVII**, основание, т. кип. 163—173°/0,8 *мм*, 175—190°/0,9 *мм*. 0,001 моля **XXXVII** в 50 *мл* спирта гидрируют над скелетным Ni и получают хлоргидрат 1-*п*-пропоксифенил-3-пиперидилпропана, т. пл. 175—177° (из сп.). Смесь 0,01 моля теофиллин-Na и 0,01 моля **IV** (R=*изо*-C_5H_{11}) в 40 *мл* спирта кипятят 10 час. и с выходом 93% получают **XXI**, т. пл. 171° (из сп.). Аналогично из 0,01 моля веронал-Na в 8,5 *мл* воды (5 час.) с выходом 65% получают **XXII**, т. пл. 112° (из сп.). 0,02 моля **IV** (R=*изо*-C_5H_{11}) кипятят 4,5 часа с спирт. р-ром тиомочевины и с выходом 96% получают хлоргидрат **XXIII**, т. пл. 151—151,5° (из сп.). 0,01 моля **IV** (R=C_3H_7) в 5 *мл* абс. спирта кипятят 6 час. и с выходом 93% получают 4-пропокси-β-этоксипропиофенон, т. пл. 58,5—59° (из сп.); β-метоксипроизводное, т. пл. 44°. Смесь р-ров 0,05 моля **IV** (R=C_3H_7) в 50 *мл* спирта и 0,1 моля C_2H_5SH в р-ре 3 *г* KOH в 10 *мл* воды кипятят 4 часа и с выходом 94% получают 4-пропокси-β-этилмеркаптопропиофенон, т. пл. 40—40,5° (из сп.), сульфон, т. пл. 95° (из сп.); 4-изоамилокси-β-этилмеркаптопропиофенон, т. пл. 36—37°. К р-ру 0,05 моля **IV** (R=C_3H_7) в 30 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 6,5 *г* CH_3COOK, кипятят 0,5 часа, выливают в 250 *мл* воды и с выходом 92% получают **XXXV**, т. пл. 80,5° (из CH_3OH). К р-ру 0,05 моля **IV** (R=*изо*-C_5H_{11}) в 150 *мл* спирта добавляют по каплям р-р 3,35 *г* KCN в 7 *мл* воды, кипятят 5 час. и получают **XXIV**, выход 82%, т. пл. 71,5° (из сп.). 0,01 моля **XXIV** перемешивают с 16 *мл* 90%-ной H_2SO_4, через 1 час выливают на лед и с выходом 84% получают **XXVI**, т. пл 139—140° (из сп.). 0,01 моля **XXVI** омыляют 35 *мл* конц. HCl и получают **XXV**, выход 85%, т. пл. 120° (из сп.). К смеси 50 *мл* $CHCl_2CHCl_2$, 12,5 *мл* $C_6H_5NO_2$, 0,05 моля изоамилфенилового эфира и 0,0525 моля **XXVII** в течение 2 час. при 0° прибавляют 0,105 моля $AlCl_3$, оставляют на 3 дня при 0—5° и с выходом 91% получают **XXV**; аналогично получена β-(4-пропоксибензоил)-пропионовая к-та, выход 90%, т. пл. 114—115°. К бензольному р-ру 0,02 моля диэтиламиноэтилхлорида постепенно прибавляют Ag-соль **XXV**, кипятят 7 час., отгоняют C_6H_6 и получают диэтиламиноэтиловый эфир β-(4-изоамилоксибензоил)-пропионовой к-ты, выход 44%, т. кип. 178—182°/0,6 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 114,5—115° (из ацетона). К р-ру 0,02 моля NaOH в 30 *мл* CH_3OH добавляют по каплям 0,05 моля CH_3NO_2, а затем р-р 0,02 моля **IV** (R=C_3H_7) и получают **XXVIII**, выход 73%, т. пл. 99—100° (из CH_3OH). К р-ру 0,05 моля **II** (R=C_3H_7) в 40 *мл* CH_3OH прибавляют р-р 0,05 моля фенилнитрометана в 10 *мл* спирта и 5%-ный CH_3ONa до слабощел. р-ции, кипятят 40 мин., подкисляют CH_3COOH и получают **XXIX**, выход 71%, т. пл. 82,5° (из CH_3OH). Р-р 0,05 моля **XXIX** в 250 *мл* спирта гидрируют в присутствии 2 *г* скелетного Ni и получают **XXX**, выход 79%, т. пл. 102—103° (из сп. или ацетона); **XXXI**, т. пл. 168° (из ацетона). К р-ру 0,1 моля **II** (R=C_3H_7) в CH_3OH, прибавляют 5 *г* цианацетамида и 20%-ный CH_3ONa до слабощел. р-ции, кипятят 2 часа и получают **XXXII**, выход 83%, т. пл. 238—240° (из сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 7007.

Ю. В.

6760. Взаимодействие β-аронлакриловых кислот с хлористым алюминием. Баддели, Макар, Айвинсон (Interaction of β-aroylacrylic acids and aluminium chloride. Baddeley G., Makar S. M., Ivinson M. G.), J. Chem. Soc., 1953, Dec., 3969—3971 (англ.)

Изучена р-ция циклизации замещ. в ядре β-(2-оксибензоил)-акриловых к-т (**I**) в присутствии $AlCl_3$. 5-хлор-**I** (**II**) образует 5-хлор-8-окси-1,4-нафтохинон (**III**); 5-метил-**I** (**IV**) дает 3-оксо-4-окси-7-метилиндан-карбоновую-1 к-ту (**V**); 3,5-диметил-**I** (**VI**) ведет себя аналогично **IV**; 4,5-диметил-**I** (**VII**) не циклизуется, а 4,6-диметил-**I** (**VIII**) превращается в 4-оксо-5,7-диметилхроманкарбоновую-2 к-ту (**IX**). Дано объяснение различного направления р-ции в зависимости от строения **I**. 1 *г* **I** постепенно вносят в плав 10 *г* $AlCl_3$ и 1,5 *г* NaCl при 140° в атмосфере N_2, смесь нагревают при той же т-ре, затем охлаждают, выливают на лед и выделяют продукт циклизации **I**. Этим методом получены: из β-(2,5-диметоксибензоил)-акриловой к-ты (**X**) (1 час, 200°) нафтазарин (**XI**), возогнан при 160—170°/0,1 *мм*;

из II (2 часа, 200°) III, т. пл. 199°; из IV (1 час, 180°) V, т. пл. 149—150° (из воды); из VIII (1 час, 130°) IX. IX получают также нагреванием VIII с $AlCl_3$ + HCl в хлористом этилене. XI при восстановлении $SnCl_2$ дает дигидронафтазарин (XII), т. пл. 154°, а при окислении воздухом в 0,5%-ном NaOH — нафтопурпурин, т. пл. 222°. Декарбоксилированием V получают 7-окси-4-метилинданон, т. пл. 109—110°; *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 296—298°: ацетильное производное, т. пл. 108—109°; бензоильное производное, т. пл. 124—125°. Нагреванием Na-соли 5-окси-1,3-ксилола (XIII) и этилового эфира хлорфумаровой к-ты в избытке XIII (3 часа, 200°) получают этиловый эфир 3,5-диметилфеноксифумаровой к-ты (XIV; XV — к-та), т. кип. 166°/0,08 *мм*; гидролизом XIV получают XV, т. пл. 237—239° (из CH_3COOH); восстановлением XV Na-амальгамой получают 3,5-диметилфеноксиянтарную к-ту (XVI); обработкой XVI холодной конц. H_2SO_4 получают IX. 1 моль малеинового ангидрида в р-ре CH_2Cl_2, насыщ. $AlCl_3$, приливают к р-ру жирноароматич. эфира или диэфира в CH_2Cl_2, кипятят до окончания выделения HCl-газа и выливают на лед. Органич. слой отделяют, промывают разб. к-той и экстрагируют водн. р-ром Na_2CO_3; подкислением экстракта получают производные β-бензоилакриловой к-ты (XVII) (приведены заместители в ядре и т. пл. в °С (из CH_3COOH)): 2,5-диметокси (XVIII), 147; 2,4-диметокси, 190—192; 3,4-диметокси, 178; 6-этокси-2,4-диметил, 175—176; 5-хлор-2-метокси (XIX), т. пл. 141—142. XVIII деметилируют кипячением с 3 молями $AlCl_3$ 3 часа в дихлорэтане и получают 5-метокси-I, т. пл. 196—198°; аналогично из XIX получают II, т. пл. 196—198°. Смесь 1 моля малеинового ангидрида, крезола или ксиленола и $AlCl_3$ в дихлорэтане выдерживают 1 день при 20°, затем нагревают до окончания р-ции и получают XVII (приведена т. пл. в °С): IV, 173—174; 3,4-диокси-XVII, 218—220 (разл.); VII, 192—193; VI, 134—138; VIII, выход 33%, т. пл. 186—187°. Одновременно, кроме VIII, получен IX, т. пл. 147—148° (из CH_3COOH); метиловый эфир, т. пл. 67—68° (из CH_3OH). Декарбоксилированием IX с хромитом Cu в хинолине получают 5,7-диметилхроманон; бромпроизводное, т. пл. 158—159°. 5-окси-I не была выделена в свободном виде, но образование ее в качестве промежуточного продукта при превращении X в XI весьма вероятно. Гидрированием VII 1 молем H_2 получают β-(2-окси-4,5-диметилбензоил)-пропионовую к-ту, т. пл. 153—154°. VI при кипячении с разб. NaOH дает 2-окси-3,5-диметилацетофенон, т. пл. 53—54°, а при гидрировании — β-(2-окси-3,5-диметилбензоил)-пропионовую к-ту, т. пл. 147—148°.

Л. Е.

6761. Синтезы с дикарбоновыми кислотами. Сообщение XII. О перегруппировке Фриса дифениловых эфиров адипиновой и глутаровой кислот. Дорн, Трейбс (Synthesen mit Dicarbonsäuren. XII. Mitteil. Über die Friessche Verschiebung an Adipinsäure- und Glutarsäure-diphenylester. Dorn Helmut, Treibs Wilhelm), Chem. Ber., 1955, 88, № 6, 834—843 (нем.)

В результате перегруппировки Фриса из дифенилового эфира адипиновой к-ты (I) образовались 1,6-*бис*-(4-оксифенил)-гександион-1,6 (II), 1-(4-оксифенил)-6-(2-оксифенил)-гександион-1,6 (III), 1,6-*бис*-(2-оксифенил)-гександион-1,6 (IV), ε-кето-ε-(4-оксифенил)-капроновая к-та (V) и ε-кето-ε-(2-оксифенил)-капроновая к-та (VI). Из дифенилового эфира глутаровой к-ты (VII) в аналогичных условиях получены 1,5-*бис*-(4-оксифенил)-пентандион-1,5 (VIII), 1-(4-оксифенил)-5-(2-оксифенил)-пентандион-1,5 (IX), 1,5-*бис*-(2-оксифенил)-пентандион-1,5 (X), δ-кето-δ-(4-оксифенил)-валериановая к-та (XI) и δ-кето-δ-(2-оксифенил)-валериановая к-та (XII). Перегруппировка Фриса осуществляется взаимодействием эфиров с 3 молями $AlCl_3$ на 1 моль эфирной группы в $C_2H_2Cl_4$, $C_6H_5NO_2$ их смеси, а также спеканием эфиров с $AlCl_3$ при 120°. Строение образовавшихся кетонов и к-т подтверждено получением ряда их производных, а также их окислительным расщеплением. Механизм перегруппировки может быть представлен следующими схемами: 1) Дифениловый эфир образует моноацильный (крипто)-катион $[ROCO(CH_2)_nCO]^+$ $[Cl_3Al \leftarrow OR]^-$, который реагирует либо со своим (о-сдвиг), либо с чужим (*п*-сдвиг) комплексно связанным фенольным остатком. 2) Образуется диацильный (крипто)-катион $[RO \rightarrow AlCl_3]^{-+}[CO(CH_2)_nCO]^+$ $[Cl_3Al \leftarrow OR]^-$, который реагирует либо со своими (*о*, *о*-сдвиг), либо со своим и чужим (*о*, *п*-сдвиг), либо с двумя чужими (*п*, *п*-сдвиг) комплексно связанными фенольными остатками. Одна схема не исключает другой. К р-ру 0,5 моля I в смеси 500 *мл* $C_2H_2Cl_4$ и 125 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 2° в течение 25 мин. прибавляют 3 моля $AlCl_3$. После выдержки при 10° (30 мин.) смесь нагревают 4 часа при 52°, разлагают конц. HCl, осадок растворяют в 350 *мл* 2 н. NaOH (р-р А); фильтрат экстрагируют 750 *мл* 2 н. NaOH (р-р Б), отгоняют р-рители, остаток обрабатывают 2 н. NaOH, нерастворившуюся часть обрабатывают HCl (1 : 1) при 50° и получают 3 *г* IV, т. пл. 160—161° (из C_3H_7OH). Щел. р-р кипятят 1 час, подкисляют, осадок обрабатывают р-ром $NaHCO_3$ и из р-ра выделяют 5,8 *г* VI, т. пл. 94° (из разб. сп.). Объединенные р-ры А и Б продувают 1 час паром, кипятят 30 мин. и подкисляют. Осадок экстрагируют 300 *мл* 2 н. Na_2CO_3. Нерастворившуюся часть (80 *г*) обрабатывают 150 *мл* HCl (1 : 1) при 50°, полученную смесь изомеров разделяют и получают II, т. пл. 240—242° (из пропиофенона), и III, т. пл. 190—192° (из C_3H_7OH). Из содового р-ра путем подкисления выделяют 21 *г* V, т. пл. 148° (из воды). Аналогично подвергают сдвигу Фриса 0,5 моля VII. При экстракции р-ром Na_2CO_3 свободной к-ты не выделено. Остаток после отгонки р-рителей обрабатывают 150 *мл* 2 н. NaOH при 40°. Нерастворившаяся часть (55 *г*) представляет собой VII. Из щел. р-ра выделяют 0,5 *г* X, нерастворимого в Na_2CO_3, т. пл. 102° (из сп.), и 3 *г* растворимого в $NaHCO_3$ XII, т. пл. 112°(из разб. сп.). Путем вышеописанной обработки щел. р-ров А и Б получают 6,8 *г* IX, т. пл. 141° (из разб. сп.), и 17,7 *г* XI, т. пл. 200—202° (из воды). К р-ру 0,5 моля I или VII в 600 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 2° в течение 30 мин. прибавляют 3 моля $AlCl_3$, нагревают 4 часа при 50°, 30 мин. при 60° и разлагают льдом и 250 *мл* конц. HCl. Осадок растворяют в 500 *мл* 2 н. NaOH (р-р А), фильтрат экстрагируют 3×100 *мл* 2 н. NaOH (р-р Б). При отгонке $C_6H_5NO_2$ почти ничего не остается. Р-ры А и Б продувают 90 мин. паром, кипятят 30 мин., подкисляют до pH 7 и выделяют 126,9 *г* II, т. пл. 235—238° (из C_3H_7OH), соответственно 76,8 *г* VIII, т. пл. 220—221° (из разб. сп.). При дальнейшем подкислении получают V (12,5 *г*), т. пл 148° (из разб. сп.), соответственно XI (14,4 *г*), т. пл. 200—202° (из воды). К р-ру 135 *г* I в 700 *мл* $C_2H_2Cl_4$ в течение 30 мин. при 6—20° прибавляют 355 *г* $AlCl_3$, нагревают до загустевания при 65°, а затем 2 часа при 80°, разлагают льдом и конц. HCl. Нерастворившуюся в 600 *мл* 2 н. NaOH (р-р А) часть обрабатывают HCl (1 : 1) при 50° и получают 12,1 *г* IV. Органич. слой экстрагируют 3×100 *мл* 2 н. NaOH (р-р Б). При упаривании р-рителя выделяют еще 2,9 *г* IV. Р-ры А и Б продувают 1 час паром, кипятят 30 мин., при подкислении выделяют II и III. Подобным образом проводят взаимодействие 47,3 *г* VII в 250 *мл* $C_2H_2Cl_4$ с 130 *г* $AlCl_3$. Из р-ров А и Б в результате подкисления до pH 7, растворения осадка в HCl (1 : 1) при 50° выделяют X, VIII и IX. Смесь 149 *г* I и 400 *г* $AlCl_3$ нагревают до 105°, за 30 мин. поднимают т-ру до 120°, дают 2 часа выдержки, подкисляют конц. HCl со льдом, осадок растворяют в

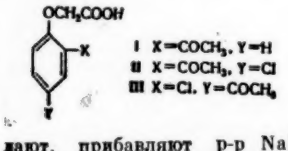
750 *мл* 2 н. NaOH, нагревают нерастворившуюся часть при 50° с HCl (1 : 1) и получают 8,5 *г* **IV**. Щел. р-р кипятят 90 мин., подкисляют, осадок обрабатывают HCl (1 : 1) при 50° и 150 *мл* 2 н. Na_2CO_3. Из нерастворившейся части выделяют **II** и **III**; из р-ра — **V** и **VI**. Аналогично из 400 *г* $AlCl_3$ и 142 *г* **VII** (120°, 15 мин.) получают **X**, **XI**, **XII**, **IX** и **VIII**. Из **II** получены: диацетильное производное, т. пл. 142° (из сп.); диоксим, т. пл. 228° (разл.; из сп.); 1,6-*бис*-(4-метоксифенил)-гександион-1,6, т. пл. 147° (из C_3H_7OH); при окислительном расщеплении последнего образовалась анисовая к-та (**XIII**); при восстановлении **II** получают 1,6-*бис*-(4-оксифенил)-гексан, т. пл. 144—145° (из разб. сп.). Производные **III**: диоксим, т. пл. 200—201°; 1-(4-метоксифенил)-6-(2-оксифенил)-гександион-1,6, т. пл. 118° (из сп.); при окислительном расщеплении последнего образовались **XIII** и салициловая к-та (**XIV**); при сплавлении с KOH образуется **XIV**. **IV** при сплавлении дает **XIV**; **V**—4-оксибензойную к-ту (**XV**). Оксим **VI**, т. пл. 128° (из воды). Из **VIII** получают: диацетильное производное, т. пл. 122° (из сп.); диоксим, т. пл. 179—180° (из разб. сп.); 1,5-*бис*-(4-метоксифенил) пентандион-1,5, т. пл. 99° (из сп.); при окислении последнего получают **XIII**; при деметилировании (HBr) — **VIII**. Из **IX** сплавлением с KOH получают **XV** и **XIV**; из **XI**– **XV**; при восстановлении **XI** образуется δ-(4-оксифенил)-валериановая к-та, т. пл. 118—119° (из разб. сп.) Из **XII** при сплавлении образуется **XIV**; оксим **XII**, т. пл. 153° (из воды) Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 749. Ю. В.

6762. Восстановительное расщепление эфиров и лактонов реактивом Гриньяра. Фьюсон, Брейжер (Reductive cleavage of esters and lactones by Grignard reagents. Fuson Reynold C., Brasure Donald E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3131—3232 (англ.)

При взаимодействии трифенилметилацетата с *трет*-C_6H_9MgCl (I) получены трифенилметан (выход 10%) и 1,1,1,-трифенил-2,2-диметилпропан (выход 20%). Из 3,3-дифенилфталида в аналогичных условиях получена *о*-бензгидрилбензойная к-та (выход 14%, т. пл. 160—162°); 9-ацетоксиантрацен (**II**), т. пл. 133—134° (из сп.), синтезированный кипячением 15 мин. $(CH_3CO)_2O$ с антровом в пиридиновом р-ре (выход 44%), реагирует с **I** с образованием антрацена (**III**). Взаимодействием бензальдогида с миндальной к-лой синтезирован диоксолон (**IV**), выход 50%, т. пл. 104—105°, $\lambda_{макс}$ 1780 $см^{-1}$; при р-ции **IV** с **I** расщепления не наблюдалось. К **I**, полученному из 9,3 *г* *трет*-C_4H_9Cl и 2,4 *г* Mg в 100 *мл* эфира, приливают р-р 2,4 *г* **II** в 40 *мл* эфира, смесь кипятят 1 час, разлагают комплекс и из эфирного слоя выделяют **III**, выход 27%, т. пл. 214—217° (из бзл.). Д. В.

6763. О некоторых кетопроизводных феноксиуксусной кислоты. Мошев, Микульский (O pewnych ketopochodnych kwasu fenoksyoctowego Moszew Jan, Mikulski Jan), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2—3, 536—540 (польск.; резюме нем., русс., англ.)

В целях получения ростовых в-в синтезированы новые кетопроизводные феноксиуксусной к-ты (**I**—**III**) и их этиловые эфиры. 6 *г* 2-ацетофенола (**IV**) и 4 *г* $CH_2ClCOOH$ (**V**) нагревают 30 мин. при 70°, прибавляют 3,6 *г* NaOH в 5 *мл* воды за 2 часа, нагревают еще 3 часа, охлаждают, прибавляют р-р $NaHCO_3$, отфильтровывают, подкисляют HCl (к-той) и выделяют **I**, выход 35%, т. пл. 119—120° (из воды). К 3 *г* **IV** в 36 *мл* абс. C_2H_5OH прибавляют 0,4 *г* Na и нагревают 5 час на водяной бане, затем в течение 2 час. прибавляют 3 *г* $CH_2BrCOOC_2H_5$, по исчезновении запаха эфира, отгоняют спирт, отделяют NaBr и перегоняют, т. кип. этилового эфира **I** 168—171°/13 *мм*. **II** получают двумя способами: А. К 1,5 *г* 2-ацетилфеноксиуксусной к-ты в 10 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 1,2 *г* SO_2Cl_2 в 5 *мл* CH_3COOH в течение 1 часа при 50°, через 2 часа отгоняют избыток CH_3COOH и выделяют **II**, выход 42%, т. пл. 178—179° (из сп.); Б. 5 *г* 4-хлор-2-ацетофенола (**VI**) и 3 *г* **V** нагревают 1 час при 70°, затем в течение 2 час. добавляют 3 *г* NaOH в 5 *мл* воды, нагревают еще 2 часа, охлаждают, добавляют р-р $NaHCO_3$, отфильтровывают, подкисляют HCl (к-той), выделяется **II**, выход 50%, т. пл. 178—179° (из сп.). К 0,7 *г* Na в 200 *мл* абс. C_2H_5OH прибавляют понемногу 5 *г* **VI** и затем 4,7 *г* $CH_2BrCOOC_2H_5$ в 15 *мл* абс. C_2H_5OH, смесь нагревают до слабого кипения 6 час., разгоняют, получают этиловый эфир **II**, т. кип. 180—183°/16 *мм*. 2,4 *г* 2-хлор-4-ацетофенола и 1,6 *г* **V** нагревают при 80°, прибавляют в течение 2 час. 3 *г* NaOH в 3 *мл* воды, нагревают еще 2 часа, охлаждают добавляют р-р $NaHCO_3$, отфильтровывают, подкисляют HCl (к-той) и выделяют **III**, выход 55%, т. пл. 155—156° (из сп.). Б. Б.



I X=$COCH_3$, Y=H
II X=$COCH_3$, Y=Cl
III X=Cl, Y=$COCH_3$

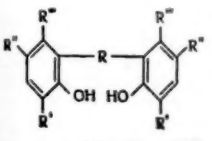
6764. Конденсация дезоксибензоина с этиловым эфиром циануксусной кислоты. Ле-Моаль, Фуко (Sur la condensation de la désoxybenzoine et du cyanacétate d'éthyle. Le Moal Henri, Foucaud André), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 14, 1548—1550 (франц.)

Конденсация дезоксибензоина с $CNCH_2COOC_2H_5$ приводит к смеси двух геометрич. изомеров $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)C=C(CN)COOC_2H_5$ (**I**). Кристаллизацией из спирта выделен один из изомеров **I**, т. пл. 95°. При нагревании **I** до 250° происходит циклизация с образованием 3-фенил-2-цианнафтола-1, т. пл. 181° (из ксилола). В водно-спирт. среде **I** присоединяет HCN с образованием $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)C(CN)—CH(CN)COOC_2H_5$ (**II**), т. пл. 86° (из сп.). При действии конц. H_2SO_4 на холоду **II** превращается в $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)C(CONH_2)—CH(CN)COOC_2H_5$ (**III**), т. пл. 175—176°. Последний при действии на холоду водно-спирт. (1 : 1) 1 н. р-ра NaOH количественно превращается в $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)CCONHCOCHCONH_2$, т пл. 200°. Более полное омыление **II**, осуществленное по стадиям, приводит к следующим в-вам: а) при кипячении (1,5 часа) с водно-спирт. (1 : 1) 1 н. р-ром Na_2CO_3 **II** количественно превращается в $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)C(CN)CH_2CN$ (**IV**), т. пл. 103°. При кипячении (0,5 часа) с водно-спирт. (1 : 1) 0,25 н. р-ром NaOH **IV** превращается в $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)CCONHCOCH_2$ (**V**), выход 25%, и $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)C(CN)CH_2CONH_2$ (**VI**), выход 71%, т. пл. 247°; б) при кипячении **II** (1,5 часа) с водно-спирт. (1 : 1) 1 н. р-ром NaOH образуются **V**, выход 40%, и $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)C(CONH_2)—CH_2COOH$ (**VII**), выход 55%, т. пл. 205°. Строение **VI** и **VII** окончательно не установлено. А. Т.

6765. Галогенированные дисалициламиды и дисалицилиденовые производные. Ерхель, Оберхейден (Halogenierte Bis-salicylsäureamide und -salicylidenverbindungen. Jerchel Dietrich von, Oberheiden Helmut), Liebigs Ann. Chem., 1954, **590**, № 3, 242—248 (нем.)

В целью выяснения зависимости между строением и бактерицидным действием синтезирован ряд галогенированных симметричных дисалициламидов (**I**—**IX**), дисалицилиденаминов (**X** — **XV**), несимметричных салицилиденанилинов (**XVI** — **XVII**), а также 5-хлорсалицилиден- 2′- окси - 3′,5′- дихлоранилин (**XVIII**),

2′-окси-3′,5′-дихлоранилид 3,5-дихлорсалициловой к-ты (XIX) и 2′,6′-дихлорбензилиденгидразид 3,5-дихлорсалициловой к-ты (XX), I синтезирован из гидразида 3,5-дихлорсалициловой к-ты (XXI) и хлорангидрида 3,5-дихлорсалициловой к-ты (XXII); II — IX синтезированы из соответствующих диаминов (ДА) и хлорангидрида галоидсалициловой к-ты (ХАГСК); X получен из 3,5-дихлорсалицилового альдегида (XXIII) и гидразингидрата (XXIV); XI — XV синтезированы из 5-хлорсалицилового альдегида (XXV) или XXIII и соответствующего ДА; XVII получен действием XXI на XXIII.



I R=OCNHNHCO R′=R″=Cl, R‴=H; II R=OCNH(CH$_2$)$_2$NHCO; R′=R″=Cl, R‴=H; III R=OCNH(CH$_2$)$_6$NHCO, R′=R″=Cl, R‴=H; IV R=OCNH(CH$_2$)$_4$NHCO, R′=R″=Cl, R‴=H; V R=OCNH(CH$_2$)$_4$NHCO, R′=R″=Br, R‴=H; VI R=OCNH(CH$_2$)$_4$NHCO, R′=R″=Cl, R‴=H; VII R=OCNHC$_6$H$_4$-(*n*)-NHCO, R′=R″=Cl, R‴=H; VIII R=OCNHC$_6$H$_{10}$NHCO, R′=R″=Cl, R‴=H; IX R=CNH(CH$_2$)$_2$NHCO, R′=R″=R‴=Cl; X R=CH=NN=CH, R′=R″=Cl, R‴=H; XI R=CH=N(CH$_2$)$_2$N=CH, R′=R‴=H, R″=Cl; XII R=CH=N(CH$_2$)$_3$N=CH, R′=R‴=H, R″=Cl; XIII R=CH=N(CH$_2$)$_4$N=CH, R′=R‴=H, R″=Cl; XIV R=CH=N(CH$_2$)$_5$N=CH, R′=R″=Cl, R‴=H; XV R=CH=NC$_6$H$_4$-(*n*)-N=CH, R′=R″=H, R‴=Cl; XVI R=CH=N, R′=R″=Cl, R‴=H; XVII R=CH=NNHCO, R′=R″=Cl, R‴=H

В р-ре при облучении УФ-светом I — IX обладают синей флуоресценцией, которая усиливается действием щелочей; X — XV имеют желтую (до желто-коричневой) флуоресценцию. Испытано действие синтезированных соединений против бактерий *Staph. aureus* 511 и *Bact. coli* Ze 50/H. Действие I — IX против *St. aureus* значительно сильнее, чем против *B. coli*; действие X — XV против *St. aureus* и *B. coli* одинаково; X — XV действуют против *B. coli* значительно сильнее, чем I—IX. В ряду I — VI с увеличением числа CH_2-групп между N-атомами действие против *St. aureus* возрастает; действие против *B. coli* остается постоянным. VII оказывает действие, равное III. В ряду XI — XIV зависимость действия от строения выражена недостаточно ясно. Наибольшим действием против *St. aureus* обладает XIX; граница полной задержки роста *St. aureus* лежит при конц-ии 1 : 1 700 000. Смесь 5 *г* метилового эфира 3,5-дихлорсалициловой к-ты с 3 *г* 80%-ного XXIV нагревают 3 часа на водяной бане, охлаждают, нейтрализуют 2 н. HCl и отфильтровывают XXI, выход 94%, т. пл. 198° (из сп.). Нагреванием (150°, 0,5 мин) 1 *г* XXI с 1 *г* XXII получают I, выход 19%, т. пл. 294° (из C_5H_5N), подавляет рост *St. aureus* в разбавлении 1 : 17 000. Р-р 0,01 моля ХАГСК в абс. эфире приливают при сильном размешивании к р-ру 0,01 моля ДА в абс. эфире, выпавший дисалициламид отфильтровывают и перекристаллизовывают из лед. CH_3COOH, получают (указаны выход в % и т. пл. в °С; разбавление, при котором полностью подавляется рост *St. aureus* и *B. coli*): II, 18, 253, 1 : 51 000, 1 : 1100; III, 15, 159—160 1 : 110 000, —; IV, 35, 200—201, 1 : 510 000, —; V, 44, 227—228, 1 : 510 000, 1 : 1100; VI, 61, 167—168 1 : 1 100 000, 1 : 1100; VII, 4,5, ~320, 1 : 110 000, —; VIII, 50, ~330, 1 : 5100, 1 : 1100; IX, 62, 262, 1 : 51 000. Аналогично получают XIX, 30, 196—197, 1 : 1 700 000. К кипящему р-ру 1 *г* XXIII в спирте приливают 0,25 *мл* 80%-ного р-ра XXIV, выливают в р-р Na_2CO_3 и выделяют подкислением CH_3COOH X, выход 13%, т. пл. 284—285° (из $CH_3COOC_2H_5$). Р-р 0,01 моля XXV (или XXIII) в спирте смешивают с р-ром 0,01 моля ДА, нагревают (15 мин.), охлаждают (в случае необходимости предварительно упаривают в вакууме), выделившийся продукт перекристаллизовывают из спирта, получают (указаны выход в %, т. пл. в °С; разбавление, при котором полностью подавляется рост *St. aureus* и *B. coli*): XI, колич., 214—215, 1 : 51 000, 1 : 21 000; XII, 71, 86—88, 1 : 21 000, 1 : 21 000; XIII, 71, 120—121, 1 : 13 200, 1 : 13 200; XIV, колич., 159—160, 1 : 11 000, 1 : 11 000; XV, 79, 296—298, 1 : 2500. Аналогично получают XVIII, 32,5, 186—187, 1 : 51 000, 1 : 21 000, и XVI, 29, 204—205, 1 : 80 000, 1 : 11 000. Кипячением (3 мин.) смеси р-ра 0,6 *г* XXI в 5 *мл* спирта и р-ра 0,5 *г* XXIII в 3 *мл* спирта получают XVII, выход 61%, т. пл. 283—285° (из сп.), 1 : 51 000, 1 : 21 000. Аналогично XVII получен XX, выход 85%, т. пл. 265°, 1 : 210 000, 1 : 1100. В. П.

6766. Противосудорожные препараты. II. Синтез некоторых β-диалкиламинопропионанилидов. Ди-Гандж и (Antispasmodics. II. Synthesis of some beta-dialkylaminopropionanilides. Di Gangi Frank E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 3, 135—137 (англ.)

С целью испытания спазмолитич. и анестезирующего действия синтезированы анилиды, *п*-нитроанилиды и *п*-аминоанилиды β-алкиламинопропионовой к-ты, а также N,N′-замещ. β-аминопропионамиды. 0,1 моля β-хлорпропионанилида (I) или β-хлорпропио-*п*-нитроанилида (II) и 0,25 моля соответствующего амина (А) в C_6H_6 кипятят 3—6 час., отфильтровывают от хлоргидрата (ХГ) А, C_6H_6 и избыток А отгоняют в вакууме, остаток смешивают с р-ром HCl (газа) в эфире и получают ХГ анилидов или *п*-нитроанилидов (последовательно приведены А, время р-ции в час., выход в %, т. пл. в °С ХГ, т. пл. в °С основания): анилиды, C_6H_5—CH_2NH_2 (III), 6, 100, 256—257, масло; $C_6H_{11}NH_2$ (IV), 4, 100, 213—214, 83—84; морфолин (V), 4, 86, 229—230, 44—45; пиперидин (VI), 3, 100, 214—215, 57—58; $(C_2H_5)_2NH$ (VII); образовалось масло; *п*-нитроанилиды: III, 15, 80, 225—226, 54—55; IV, 1, 78, 249—250, 82—83; V, 4, 98, 255—256, 95—96; VI, 3, 100, 236—237, 97—98; VII, 4, 75, 189—190, 95—96; $(n\text{-}C_3H_7)_2NH$ (VIII), 2,68, 197—198, 147—148; $(n\text{-}C_4H_9)_2NH$ (IX), 4,90, 102—103, 49—50; $(n\text{-}C_5H_{11})_2NH$ (X), 3, 86, 135—136, масло; $(n\text{-}C_7H_{15})_2NH$ (XI), 3,50, 119—120, масло. *п*-Нитроанилиды или их ХГ гидрируют над Pd/C в спирте, из фильтрата добавлением р-ра HCl в эфире осаждают *п*-аминоанилиды·2HCl (приведены А, выход в %, т. пл. в °С, в скобках т. пл. в °С свободных *п*-аминоанилидов): III, 80, 252 (разл.); IV, (моно-ХГ), 85, 150—151 (96—97); V, 88, 224—226; VI, 93, 243—244 (96—97); VII, (моно-ХГ), 64, 180—181; VIII, 40, т. разл. > 250; IX, 82, 214,5, (моно-ХГ, 158—159°); X, 76, 129—130; XI, 62, 162—163. Кипятят 0,11 моля $ClCH_2CH_2COCl$ (XII), 0,44 моля А в C_6H_6, получают β-аминопропионамиды в виде ХГ (перечисляются А, время р-ции в час., выход в %, т. пл. в °С, в скобках т. пл. свободных β-аминопропионамидов): IV, 3, 75, 248—249 (42—43); V, 24, 96, 205—206 (93—94); VI, 18, 50, 202—203. III с XII образует бензиламид β-хлорпропионовой к-ты, т. пл. 93—94°. I и II получены из XII и соответствующих А в лед. CH_3COOH, выход соответственно 90 и 66%. В-ва перекристаллизованы из спирта, этилацетата и их смесей. Сообщение I см. J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1952, **41**, 236. В. З.

6767. Фтористый водород в качестве конденсирующего вещества. Сообщение IV. Фтористый водород в качестве растворителя для каталитического восстановления. Уэйнмейр (Hydrogen fluoride as a condensing agent. IV. Hydrogen fluoride as a solvent for catalytic reduction. Weinmayr Viktor), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1762—1764 (англ.)

Каталитич. гидрированием некоторых ароматич. и алифатич. нитросоединений в среде HF в присутствии химически активных в-в, особенно фенолов, получают замещ. дифениламины, аминобифенилы и N-алкиланилины. Из нитросоединений, не замещ. в пара-положе-

нии к NO_2-группе, образуется смесь дифениламинов и аминобифенилов. Аналогично реагируют алифатич. нитросоединения, образуя N-алкиланилины. Конденсирующее действие HF наблюдается и при гидрировании нафталина (I). Нитросоединения, имеющие в пара-положении галоид, NH_2- или COOH-группу, полинитросоединения и нитроантрахиноны чаще восстанавливаются в соответствующие амины, а не конденсируются с фенолом (II). *о*-Нитродифенил (III) легко конденсируется с самим собой, образуя диаминотетрафенил (IV), вероятно являющийся диаминопроизводным 2,2′-дифенилбифенила, в котором положение NH_2-группы точно не установлено. Механизм р-ции не выяснен, однако доказано, что азобензол и его производные не могут быть промежуточными продуктами этой р-ции. 16,5 *кг* технич. HF (содержащего ~0,13% SO_2) и 900 *г* MnO_2 размешивают в автоклаве 8 час. при 80° и дистилляцией получают 15,75 *кг* чистого HF. 115 *г* *п*-нитроанизола (V), 94 *г* II и 5 *г* 3%-ного Pd/C охлаждают твердой CO_2, добавляют 120 *г* HF и гидрируют при 40—45° и 13—20 *ат*; охлажд. смесь выливают в 500 *мл* воды, отфильтровывают катализатор, фильтрат разбавляют до 800 *мл*, добавляют 175 *мл* 28%-ного NH_4OH до слабокислой р-ции на конго и выделяют 4-окси-4′-метоксидифениламин, выход 66%, т. пл. 108°. При 100° сильно увеличивается деметилирование и образуется 4,4′-диоксидифениламин. Аналогично получают (указаны продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °С, исходные в-ва, т-ра р-ции в °С): 4,4′-диметоксидифениламин, 21, 100, V, анизол (VI), 50—90 (к HF добавлено ~4% H_3BrO_3); 4-амино-4′-метоксидифениламин, 12, 99, V, анилин (VII), 25 (в CH_3OH, с 1,2 моля HF на 1 моль VII); N-*п*-метоксифенил-N′-фенил-*п*-фенилендиамин, 13,8, 126, V, дифениламин, 40; 4-этокси-4′-оксидифениламин, 50, 83, *п*-нитрофенетол, II, 50; 4-окси-4′-метилдифениламин, 30, 121, *п*-нитротолуол, II, 100; 4-окси-4′-фенилдифениламин, 82, 149, *п*-нитродифенил (VIII), II, 60; 4-метокси-4′-фенилдифениламин, 36, 205, VIII, VI, 60; N-метил-*п*-аминофенол, 6, 88, нитрометан, II, 95; N-*н*-пропил-*п*-аминофенол, 6, 85, 1-нитро-*н*-пропан, II, 80; 4-амино-4′-оксибифенил (и следы оксидифениламина), 14, 270, $C_6H_5NO_2$, II, 100; 2-амино-*x*′-(*п*-оксифенил)-бифенил, 41, 162, III, II, 50; *x*-амино-*x*-этил-*x*′-оксидифенил, 40, 150, *о*-нитроэтилбензол, II, 40. 300 *г* III в 250 *г* HF гидрируют над Pd-катализатором при 45°; после разбавления и частичной нейтр-ции осадок промывают теплой водой, растворяют в C_6H_6 и фракционной дистилляцией выделяют *о*-аминодифенил (IX), выход 52 *г*, т. кип. 125—200°/2 *мм* и IV, выход 55%, т. кип. 300—320°/2 *мм*, т. пл. 144° (из сп.), диацетильное производное, т. пл. 211° (из 90%-ного сп.). 100 *г* остатка от дистилляции растворяют при 20° в 350 *мл* воды и 167 *г* конц. H_2SO_4, осветляют, подщелачивают 320 *мл* 40%-ного NaOH, нагревают до 80° и выделяют 83 *г* в-ва, т. пл. 128—160°, по элементарному составу являющегося тримером IX. 30 *г* $NaNO_2$ добавляют к кипящему р-ру 34 *г* IV и 55 *г* 95%-ной H_2SO_4 в 400 *мл* 95%-ного спирта и 100 *мл* C_6H_6; кипятят 20 час., подщелачивают 28%-ным NH_4OH, упаривают до небольшого объема и получают 2,2′-дифенилбифенил, выход 11 *г*, т. кип. 280—300°/3 *мм*, т. пл. 115—122° (из лед. CH_3COOH). 200 *г* нафталина в 127 *г* HF гидрируют над Pd-катализатором при 250° и 200 *ат*, получают тетрагидронафталин, выход 172 *г*, т. пл. 198—209°, и 8 *г* димера с т. кип. 180—186°/3 *мм*. Предыдущее сообщение см. J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 918. А. Е.-С.

6768. К изучению О-алкил-5-нитрооксигидрохинона. Келе, Абуль-Эзз (Contribution à l'étude des éthers-oxydes de la nitro-5 hydroxyhydroquinone. Quelet Raymond, Aboul Ezz Amed F.), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 13, 1431—1440 (франц.)

В виду отсутствия удобного метода для синтеза нитропроизводных оксигидрохинона сделана попытка получить соединение (1-R′)-(2-R″)-(4-R‴)-(5-NO_2)C_6H_2 (I) (где R′=R″=R‴=OH) через галоидонитросоединения вератрола (II) и О,О-диметилгидрохинона (III). Действием SO_2Cl_2 и последующим нитрованием II превращают в I (R=R″=OCH_3, R″=Cl) (IV); аналогично из III получен I (R′=R‴=OCH_3, R″=Br) (V). При нагревании IV до 130° с разб. водно-спирт. р-ром NaOH, одновременно с отщеплением галоида, происходит также и частичное деметилирование: образуется I (R′=OCH_3, R″=R‴=OH) (VI), выход 85%, т. пл. 212°. Аналогичным образом VI получен также из V. Метилирование VI с помощью $(CH_3)_2SO_4$ приводит на холоду к I (R′=R″=OCH_3, R‴=OH), т. пл. 143°, при нагревании к I (R′=R″=R‴=OCH_3), т. пл. 130°; последний образуется также (выход > 90%) при кипячении IV с р-ром KOH в CH_3OH; при аналогичной обработке V, вместо метоксилирования происходит гидролиз и получают I (R=-R‴=OCH_3, R″=OH), т. пл. 147°. При кипячении IV с р-ром KOH в спирте происходит не только замещение хлора на этоксигруппу, но и частичный алкоголиз: получают I (R′=OCH_3, R″—R‴=OC_2H_5) (VII), т. пл. 121°. Строение VII доказано его образованием при этилировании VI, причем в первой фазе этой р-ции образуется I (R′=OCH_3, R″=OC_2H_5, R‴=OH), т. пл. 134°. Некоторые соединения описанного выше типа синтезированы также из I (R′=R″=OH, R‴=Cl), т. пл. 170°, полученного деметилированием IV. А. Т.

6769. Синтез 2-амино-5-диметиламинодифениламина и других производных 3,4-динитродиметиланилина. Аркос, Миллер (Synthesis of 2-amino-5-dimethylaminodiphenylamine and other derivatives of 3,4-dinitrodimethylaniline. Arcos J. C., Miller J. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3128—3130 (англ.)

С целью испытания синтезирован 2-амино-5-диметиламинодифениламин (I). 3,4-динитродиметиланилин (II) действием NH_3 превращен в 3-амино-4-нитродиметиланилин (III), который синтезирован также конденсацией 5-фтор-(IV) или 5-бром-(V)-2-нитроанилинов с $NH(CH_3)_2$, что явилось подтверждением строения II и III. Конденсацией II с анилином или фенилированием III в присутствии Cu_2J_2 получен 2-нитро-5-диметиламинодифениламин (VI), превращенный каталитич. гидрированием в I, выделенный в виде ацетильного производного (Ia). Р-цией I с салициловым альдегидом (VII) получен 2-(2-оксибензаль)-имино-5-диметиламинодифениламин (VIII). IV и V синтезированы нитрованием соответствующих *м*-галоиданилинов, причем образуется также 4-нитроизомер. Для сравнения с IV получен 3-фтор-4-нитроанилин, т. пл. 159—160° (из воды), гидролизованный в 3-окси-4-нитроанилин, т. пл. 158—159°. 2 *г* IV, 1,6 *г* $NH(CH_3)_2HCl$, 2 *г* CH_3COONa и 10 *мл* абс. спирта нагревают в запаянной трубке 8 час. при 100°, выливают в воду и получают III, выход 84%, т. пл. 134—135°, ацетильное производное, т. пл. 187,5—188,5° (из 50%-ной CH_3COOH). Аналогично проводят р-цию с V, нагревание 18 час. 3 *г* III, 2,5 *г* K_2CO_3, 0,2 *г* Cu_2J_2 и 20 *мл* C_6H_5Br кипятят 20 час., отгоняют с паром C_6H_5Br, добавляют несколько капель ацетона и получают VI, выход 94%, т. пл. 138,5—139,5° (из CH_3OH). 0,067 моля II и 1,75 моля анилина кипятят 8 час., отгоняют с паром анилин и получают VI, выход 70%. Суспензию 0,058 моля VI в смеси 150 *мл* этилацетата, 0,264 моля $(CH_3CO)_2O$ и 0,25 *г* PtO гидрируют при 20°~3 *ат*, добавляют 200 *мл* петр. эфира и получают Ia, т. пл. 161—162° (из C_6H_6-петр. эф.). 2 *г* VI гидрируют (20°, ~3 *ат*) в 220 *мл* абс. спирта над 0,1 *г* PtO, фильтруют в атмосфере N_2, добавляют 2,2 *г* VII, кипятят 1 час, упаривают до 10 *мл* и получают

VIII, выход 23%, т. пл. 137,5—138,5° (из сп.). Все т-ры плавления исправлены. Д. В.

6770. Каталитическое самоокисление первичных ароматических аминов в присутствии комплексов пиридин —полухлористая медь. Терентьева А. П., Могилянский Я. Д., Докл. АН СССР, 1955, 103, № 1, 91—93

Первичные аромат. (но не алифатич.) амины в пиридине (I) в присутствии Cu_2Cl_2 окисляются воздухом или O_2 до азосоединений. В смесь 12,5 *г* *п*-толуидина, 20 *мл* I и 1,25 *г* Cu_2Cl_2 при ~20° пропускают 30 мин. ток O_2, т-ра подымается до 37°; осадок отфильтровывают, промывают разб. HCl; выход азотолуола 95%; выход азосоединений из анилина 88%; *п*-анизидина 70%; 1, 3, 4-ксилидина 66%, *м*-нитроанилина 25%. При замене O_2 воздухом выход снижается. Отрицательные группы затрудняют окисление: в случае *п*-нитроанилина и антраниловой к-ты азосоединения не выделены. β-Нафтиламин превращается главным образом в несимметричный α, β, α′, β′-динафтазин и β, β′-диамино-α, α′-динафтил. α-Нафтиламин легко окисляется, но индивидуальных в-в выделить не удалось. В α-пиколине р-ция идет медленнее, чем в I, в спиртах, хинолине, диоксане, дихлорэтане и в подкисленном I практически не идет. Я. Г.

6771. N-(2-окси-5-хлорбензилиден)-анилины и N-(2-окси-5-хлорбензил)-анилины. Рейснер, Борик (N-(2-hydroxy-5-chlorobenzylidene)-anilines and N-(2-hydroxy-5-chlorobenzyl)-anilines. Reisner David B., Borick Paul M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 3, 148—150 (англ.)

Описан синтез шиффовых оснований (5-Cl)(2-OH)-$C_6H_3CH{=}NR$ (I) и их дигидропроизводных (5-Cl)(2-OH)-$C_6H_3CH_2NHR$ (II). Синтез I осуществлен конденсацией 5-хлорсалицилового альдегида (III), полученного действием SO_2Cl_2 на салициловый альдегид (выход 94%), с ароматич. аминами: к р-ру 1 моля III в 600 *мл* теплого спирта прибавляют р-р 1 моля амина в 200 *мл* теплого спирта и оставляют на 1 час в ледяной бане. Каталитич. гидрированием I (0,2 моля I, 300 *мг* PtO_2, 250 *мл* CH_3COOH, ~ 20°, 60 мин., начальное давл. ~3 *ат*) из I получают II. Описаны следующие I и II (приведены значения R, выход в % и т. пл. в °С для I, выход в % и т. пл. в °С для II): C_6H_5, 94, 111—112 (здесь и дальше—из сп.); 70, 115—116; 4-$CH_3C_6H_4$, 96, 154—155; 71, 114—114,5; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 94, 116—117; 70, 87—88; 4-ClC_6H_4, 97, 149,5—150,5; 86, 86,5—87,5; 3-ClC_6H_4, 97, 127—128; 79, 97—98; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 93,133—134; 65, 73,5—74,5; 4-$HOOCC_6H_4$, 99, 300—302; 78, 203—204; 2-$HOOCC_6H_4$, 77, 199—200; 64, 138—139; 4-$NO_2 \cdot C_6H_4$, 87, 192—194; —, —; 4-$N(CH_3)_2C_6H_4$, 89, 169—170; —, —; 4-OHC_6H_4, 85, 242—243; 78, 127—129; 4-CH_3S-C_6H_4, 90, 143—144; —, —; 1-нафтил, 85, 101—102; 88, 110—111; 4-метил-2-пиридил, 83, 155—156; 41, 221—223. В-ва обладают высокой антибактериальной и фунгицидной активностью. А. Т.

6772. Физиологически активные диэфиры коламина. II. Мошев, Инасинский (Dwueterowe pochodne kolaminy, fizjologicznie czynne II. Moszew Jan, Inasiński Antoni), Roczn. chem., 1955, 29, № 2-3, 531—535 (польск.)

Путем конденсации *п*-метил- или *п*-хлор-ω-бромфенетола (I и II) с N-диметил- или диэтилколамином (III и IV) получены эфиры типа: $XC_6H_4OCH_2CH_2OCH_2CH_2$-$NR_2$ (VX=CH_3, R=CH_3, VI X=CH_3, R=C_2H_5; VII X=Cl, R=CH_3; VIII X=Cl; R=C_2H_5). Смесь 21,5 *г* I в 200 *мл* безводн. C_6H_6 и Na-соль III (из 9 *г* III и 2,3 *г* Na) нагревают 4 часа. Осадок NaBr отделяют, р-р встряхивают с водн. HCl, водн. слой сгущают до консистенции сиропа, подщелачивают KOH и экстрагируют эфиром. Экстракт перегоняют, получают V, выход 6 *г*, т. кип. 153—154°/8 *мм*, хлоргидрат (ХГ), т. пл. 100—102° (из сп.+ эф), пикрат, т. пл. 97—98° (из сп.). Аналогично получают VI из 43 *г* I, 23,5 *г* IV и 4,6 *г* IX, выход 10 *г*, т. кип. 168°/8 *мм*; ХГ, т. пл. 89—91°, пикрат, т. пл. 56—57°; VII из 40 *г* II, 15,3 *г* III и 3,9 *г* IX, выход 10 *г*, т. кип. 168—169°/11 *мм*, ХГ, т. пл. 132—134°, пикрат, т. пл. 113—114°; VIII из 40 *г* II, 20 *г* IV и 3,9 *г* IX, выход 19 *г*, т. кип. 167—168°/5 *мм*, ХГ, т. пл. 85—87°, пикрат, т. пл. 78—80°. Физиологич. свойства испытываются. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 40108. Б. Б.

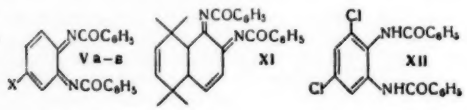
6773. Производные дифенила и дифенилметана, содержащие этаноламинную группу. Асколи-Маркетти, Стейн (Derivati del difenile e del difenilmetano contenenti il gruppo dell'etanolammina. Ascoli Marchetti F., Stein M. L.), Farmaco. Ed. scient., 1955, 10, № 5, 243—251 (итал.; резюме англ.)

С целью выяснения связи между фармакологич. активностью симпатомиметич. препаратов типа RC_6H_4CH-$(OH)CH_2NHR'$ и природой заместителя R в бензольном кольце синтезированы 4-(α-окси-β-метиламиноэтил)-дифенил (I), 4-(α-окси-β-этиламиноэтил)-дифенил (II) и 4-(α-окси-β-метиламиноэтил)-4′-(α-оксиэтил)-дифенил (III). I—III не обнаружили мидриатич. активности, что объяснено авторами отсутствием свободного вращения связи $C_6H_4-C_6H_4$. Это предположение подтверждается тем, что специально синтезированный 4-(α-окси-β-метиламиноэтил)-дифенилметан (IV), у которого возможно свободное вращение фенильных радикалов, обладает мидриатич. активностью, сравнимой с активностью адреналина, даже в разбавлении 1 : 10 000. УФ-спектры (в сп.): $\lambda_{макс}$ *мμ* (lg) ε хлоргидратов): I. 252 (4,32); 4-метиламиноацетодифенила (V), 290 (4,37); III, 257 (4,39); 4-(метиламиноацето)-4′-(хлорацето)-дифенила (VI) 299 (4,59); IV, 261 (2,97), и 4-метиламиноацетодифенилметана (VII), 260 (3,82). Кривые поглощения III, V и VI сдвинуты относительно I к видимой области. На кривой VII отсутствует область поглощения, характерная для CO-группы. Смешивают р-ры 2,9 *г* 4-бромацетодифенила в 300 *мл* эфира и 0,75 *г* метиламина в безводн. эфире, через 6 час. фильтрат обрабатывают эфирным р-ром HCl, получают хлоргидрат V, т. пл. 228—230° (из сп.). Последний гидрируют (спирт. р-р, 5%-ный Pd/C, 60°) до хлоргидрата I, т. пл. 190—191° (из сп.), обработкой NH_3 выделяют I, т. пл. 103—104° (из лигр.). Аналогично V получают хлоргидрат 4-этиламиноацетодифенила, т. пл. 234—235° (из сп.), который каталитич. восстанавливают до II, т. пл. 114° (из лигр.). 1 *г* 4,4′-*бис*-(хлорацето)-дифенила в 100 *мл* безводн. диоксана смешивают с эфирным р-ром метиламина, через 3 часа из фильтрата выделяют добавкой р-ра HCl в эфире хлоргидрат VI, т. разл. 300° (из сп.). Каталитич. гидрированием хлоргидрата VI получают хлоргидрат III, т. пл. 219—220° (из сп.), и III, т. пл. 120° (из лигр.). По р-ции Фриделя—Крафтса при 0° из дифенилметана и бромацетилбромида или лучше бромированием 4-ацетодифенилметана в лед. CH_3COOH при 45° получают 4-бромацетодифенилметан, т. пл. 44—45° (из абс. сп.), который в эфире действием метиламина с последующей обработкой эфирным р-ром HCl дает хлоргидрат VII, т. пл. 198—199° (из сп.). При восстановлении хлоргидрата VII на Pd/C образуется хлоргидрат, из которого подщелачиванием выделяют IV, т. пл. 97° (из лигр.). Л. Я.

6774. Хинонимиды. XXXV. *о*-Хинондибензимиды. Адамс, Уэй (Quinonedibenzimides. XXXV. *o*-Quinonedibenzimides. Adams Roger, Way John W.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 10, 2763—2769 (англ.)

Окислением $(CH_3COO)_4Pb$ (I) *о*-фенилендибензамида (II), 4-хлор-(III) и 4-нитро-*о*-фенилендибензамида (IV)

авторы получили: *о*-хинондибензамид (**Va**; X=H), 4-хлор-(**Vб**; X=Cl) и 4-нитро-*о*-хинондибензимид (**Vв**; X = NO_2) и изучили присоединение к ним некоторых реагентов. **Va** присоединяет HCl (образуется смесь монохлордибензимидов), CH_3COOH, CH_3OH, HN_3, пиперидин, $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и $CH_2(COCH_3)_2$, причем образуются 4-замещ. диамиды, строение которых определено для первых трех случаев. **Vб** присоединяет те же в-ва, а также C_6H_5SH и $C_6H_5SO_2H$; присоединение происходит в положение 6. **Vв** присоединяет HCl, хлор входит в положение 3. **Va** и **Vб** вступают в р-цию диенового синтеза с диенами. Смесь 5 *г* **II** и 7,0 *г* **I** в 400 *мл* $CHCl_3$ кипятят 30 мин., отфильтровывают и промывают 50 *мл* $CHCl_3$; объединенный фильтрат промывают 200 *мл* 5%-ного $NaHCO_3$, 200 *мл* воды, упаривают при 40—50° до 15 *мл* и смешивают с 170 *мл* цикло

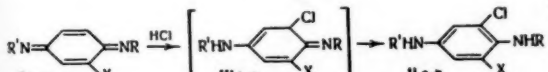


гексана, получают **Va**, выход 66%, т. пл. 136—137° (разл.). Насыщением HCl р-ра 1,39 *г* **Va** в 30 *мл* $CHCl_3$ получают смесь изомерных монохлоридов, выход 66%, т. пл. 220—227° (из этилацетата). К суспензии 2,0 *г* **Va** в 10 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 4 капли $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, после 24 час. выделяют 4-ацетокси-*о*-фенилендибензамид (**VI**), выход 77%, т. пл. 217—218° (из сп.). Строение **VI** доказано омылением (5%-ный NaOH при 100°, 30 мин.) в известный 4-окси-*о*-фенилендибензамид, выход 78%, т. пл. 206,5—207,5° (из этилацетата). Аналогичное присоединение CH_3OH к **Va** дает 4-метокси-*о*-фенилендибензамид (**VII**), выход 82%, т. пл. 252—253° (из этилацетата). Строение **VII** доказано восстановлением 4-амино-3-нитроанизола $Na_2S_2O_4$ и последующим бензоилированием в пиридине в **VII**. Через 1 час выделили 86% **VII**. Окислением 5,0 *г* **VII** с помощью 6,4 *г* **I** в 400 *мл* C_6H_6 получают 6-(?)-ацетокси-4-метокси-*о*-фенилендибензамид, выход 77%, т. пл. 188,5—189,5° (из этилацетата); 4-метил-*о*-фенилендибензамид аналогично образует 6-(?)-ацетокси-4-метил-*о*-фенилендибензамид, выход 80%, т. пл. 217—218° (из этилацетата). К р-ру 0,75 *г* **Va** в 10 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,21 *г* пиперидина, после 12 час. получают 4-(?)-пиперидино-*о*-фенилендибензамид, выход 94%, т. пл. 241—242° (из этилацетата). Присоединение HN_3 к **Va** в C_6H_6 дает 4-азидо-*о*-фенилендибензамид (**VIII**), выход 32%, т. пл 205,5° (разл., из сп.); с увеличением кол-ва HN_3 выход **VIII** увеличивается. Кипячением остатка от испарения маточного р-ра **VIII** с избытком $Na_2S_2O_4$ в водн. спирте получают 4-амино-*о*-фенилендибензамид (**IX**), который можно получить также гидрированием **VIII** с Pt в спирте при 2 *ат* H_2 и встречным синтезом из 4-нитро-*о*-фенилендибензамида (**X**). 2,5 *г* **X** кипятят в смеси 70 *мл* диоксана и 50 *мл* воды с 4,05 *г* $Na_2S_2O_4$ в течение 30 мин., выделяют **IX**, выход 76%, т. пл. 281—282° (разл., из сп.). К р-ру 0,4 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и 0,75 *г* **Va** в 10 *мл* диоксана прибавляют 50 *мг* CH_3ONa, через 5 час. смесь разбавляют 50 *мл* воды получают диэтиловый эфир 4-(?)-*о*-фенилендибензамидмалоновой к-ты, выход 96%, т. пл. 117,5—118,5° (из C_6H_6 и C_6H_{12}). Его омыление 10%-ным р-ром NaOH (нагревание 3 часа) и последующее подкисление 6 н. HCl дали аморфную массу. Аналогично **Va** конденсируют и с $(CH_3CO)_2CH_2$, получают 4-(?)-(3-пентан-2,4-дион)-*о*-фенилендибензамид, выход 99% (из этилацетата и сп.), т. пл. 237—237,5°. Смесь 1,77 *г* **Va** и 10 *мл* бутадиена в 40 *мл* $CHCl_3$ за 12 дней при ~ 20° образуют аддукт (**XI**) с выходом 96%, т. пл. 145—146° (из этилацетата). Циклопентадиен и **Va** в $CHCl_3$ за 48 час. аналогично дают аддукт с выходом 50%, т. пл. 226—227° (из этилацетата). В качестве диена **Va** с малеиновым ангидридом и *п*-бензохиноном не реагирует, но под их влиянием в C_6H_6 за 10—13 дней при ~ 20° образует димер, структура которого соответствует схеме диенового синтеза (по ИК-спектру). Бензоилированием 4-хлор-*о*-фенилендиамина в C_5H_5N (10 час. 40—60°) получают **III**, выход 71%. Окисление **III**, аналогично **II**, дает **Vб**, выход 83%, т. пл. 98,5—99,5° (из CCl_4-петр. эф.). Р-р 1,0 *г* **Vб** в 10 *мл* $CHCl_3$ насыщают HCl, получают 4,6-дихлор-*о*-фенилендибензамид (**XII**), выход 93%, т. пл. 223,5—224,5° (из этилацетата). Если **XII** получать прямо, не выделяя **Vб**, то выход его из **III** достигает 81%. Восстановлением 2,4-дихлор-6-нитроанилина с $Na_2S_2O_4$ с последующим бензоилированием образующегося 4,6-дихлор-*о*-фенилендиамина, выход 41%, т. пл. 59—61°, в C_5H_5N (2 часа, 100°) также получают **XII**, выход 75%. Аналогичным восстановлением 4,5-динитро-1,2-дихлорбензола и бензоилированием промежуточного 4,5-дихлор-1,2-фенилендиамина (выход ~ 25%) получен изомерный 4,5-дихлор-*о*-фенилендибензамид, выход 79%, т. пл. 261,5—262,5° (лед. CH_3COOH). Присоединение CH_3COOH к **Vб** происходит легко, но при этом аддукт сразу циклизуется в 4-бензамидо-6-хлор-2-фенилбензоксазол, выход 98%, т. пл. 201,5—202°. Последний был получен также окислением 4,6-дихлор-*о*-фенилендибензамида с помощью **I**, выход 44,3%. **Vб** в присутствии $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (20°, 24 часа) присоединяет CH_3OH, давая 4-хлор-6-(?)-метокси-*о*-фенилендибензамид, выход 76%, т. пл. 234,5—235,0° (из этилацетата). Смесь **Vб** с HN_3 в C_6H_6 через 5 дней (в темноте) образует 4-хлор-6-(?)-азидо-*о*-фенилендибензамид, выход 86%, т. пл. 179° (разл., из этилацетата). Каталитич. гидрированием азида над PtO_2 получают неоднородную смесь аминов. **Vб** и пиперидин образуют 4-хлор-6 (?)-пиперидино-*о*-фенилендибензамид с выходом 43%, т. пл. 245—246,5°. 2,0 *г* **Vб** и 0,7 *г* C_6H_5SH в 10 *мл* $CHCl_3$ под влиянием 2 капель $(C_2H_5)_3N$ образуют 4-хлор-6-(?)-фенилмеркапто-*о*-фенилендибензамид, выход 21%, т. пл. 201,5—202,5° (из этилацетата, сп.-воды). Окисление последнего (0,21 *г*) в 15 *мл* лед. CH_3COOH с помощью 1 *мл* 30%-ной H_2O_2 (кипячение 1,5 часа) дало 4-хлор-6-(?)-бензолсульфонил-*о*-фенилендибензамид, выход 91%, т. пл. 213—214° (из сп.). Его же получили при смешивании 0,75 *г* **Vб** в 10 *мл* $CHCl_3$ с р-ром бензолсульфиновой к-ты (приготовленной в 3 *мл* $CHCl_3$ из 0,5 *г* $C_6H_5SO_2Na$ действием 0,15 *г* H_2SO_4), выход 53%. С $CH_2(COCH_3)_2$ **Vб** образует 4-хлор-6-(?)-(3-пентан-2,4-дион)-*о*-фенилендибензамид, выход 97%, т. пл. 271—271,5° (из лед. CH_3COOH). Циклопентадиен и **Vб** дают аддукт, выход (через 3 дня) 99%, т. пл. 236—237° (из этилацетата). Бензоилированием 4-нитро-*о*-фенилендиамина приготовляют 4-нитро-*о*-фенилендибензамид, выход 64%, т. пл. 243,5—244,5°, при окислении которого с помощью **I** в условиях, описанных выше, образуется **Vв**. Р-р последнего фильтруют, промывают 200 *мл* 5%-ного р-ра $NaHCO_3$, упаривают до 7 *мл*, прибавляют 100 *мл* C_6H_{12}, вновь фильтруют и фильтрат насыщают HCl, получают 3-хлор-4-нитро-*о*-фенилендибензамид, выход 44%, т. пл. 236—237°. Его структуру установили восстановлением $Na_2S_2O_4$ в 4-амино-3-хлор-*о*-фенилендибензамид, выход 66%, т. пл. 254—255° (из сп.). Бензоилированием последнего получают 3-хлор-1, 2, 4-трибензамидобензол (**XIII**), выход 93%, т. пл. 271—272° (из сп.). Для сравнения были синтезированы 6- и 5-хлор-1, 2, 4-трибензамидобензол (**XIV** и **XV**). 6-Хлор-2,4-динитроанилин бензоилируют в C_5H_5N (100°, 22 часа), получают 6-хлор-2,4-динитробензамид, выход 27%, т. пл 202,5—204,5°. Восстановлением последнего $Na_2S_2O_4$ в щел. среде, при охлаждении,

через два дня получен продукт восстановления с выходом 12%, т. пл. 207° (разл.), который и бензоилировали в XIV, выход 66%, т. пл. 273—274°. Смесь XIII и XIV дает депрессию. 5-хлор-2,4-динитроанилин (XVI) был приготовлен по Hodgson (J. Soc. Dyers and Col., 1926, 42, 367), выход 98%, т. пл. 181—182° (из C_6H_6). Нагреванием 2,0 г XVI с 1,4 г C_6H_5COCl в 5 мл C_6H_6 (с 2 каплями H_2SO_4) получают 5-хлор-2,4-динитробензанилид (XVII), выход 82%, т. пл. 194,5—195,5(из лед. CH_3COOH). Восстановление XVII с $Na_2S_2O_4$ получают продукт восстановления с выходом 11%, т. пл. 200—201°, который при бензоилировании переводят в XV, выход 87%, т. пл. 279—280° (из лед. CH_3COOH). XV также отличается от XIII. Сообщение XXXIV см. РЖХим, 1955, 55078. А. О.

6775. Хинонимиды. XXXVI. Ориентация групп в аддуктах хинондиимидов с различными заместителями при азоте. Адамс, Колгров (Quione imides. XXXVI. Orientation of groups in adducts of quinone diimides with different N-substituents. Adams Roger, Colgrove Richard S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 13, 3584—3587 (англ.)

Установлено, что полученный ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5154) *n*-хинонмонобензимидомонобензолсульфоимид (Ia; X = H), присоединяя HCl, образует только 2-хлор-*n*-фенилен-4-бензамидо-1-бензосульфонамид (IIa, X = H); 2-хлор-*n*-хинонмонобензимидомонобензолсульфонимид (Iб; X = Cl) с HCl дает 2,6-дихлор-*n*-фенилен-4-бензамидо-1-бензолсульфонимид (Iб; X = Cl), а *n*-хинонмонопивалимидомонобензолсульфонимид (Iв; X = H) — 2-хлор-*n*-фенилен-4-пиваламидо-1-бензолсульфонамид (IIв; X = H). Избирательную ориентацию хлора авторы объясняют тем, что=N—при—SO_2—обладает меньшей электронной плотностью, чем=N—при—CO—, поэтому H^+присоединяется к=N — CO группе, а Cl^- становится в цикл; последующая перегруппировка промежуточных комплексов



а и б R = $SO_2C_6H_5$, R' = COC_6H_5; в R = $SO_2C_6H_5$, R' = $COC(CH_3)_3$

(IIIа, б, в) приводит к II. Смесь 5,3 г *n*-фениленмонобензамидомонобензолсульфонамида, 450 мл C_6H_6 и 6 г $(CH_3COO)_4Pb$ кипятят 8,5 часа, фильтруют и полученный р-р Ia в течение 30 мин. насыщают HCl. Р-р упаривают, остаток растворяют в спирте, разбавляют водой и выделяют IIа, выход 70,5%, т. пл. 181—182° (из водн. сп.). Для доказательства строения IIа его получили по схеме: 2-хлор-4-нитроанилин (IV)→ N, N-дибензолсульфонил-2-хлор-4-нитроанилин (V) → N-бензосульфонил-2-хлор-4-нитроанилин (VI) → N-бензолсульфонил-2-хлор-*n*-фенилендиамин (VII) → IIа. Из 35,6 г $C_6H_5SO_2Cl$ и 17,3 г IV в 100 мл C_5H_5N (20°, 7 суток) получают V, выход 89%, т. пл. 212—214° (из лед. CH_3COOH). К р-ру C_2H_5ONa (из 0,5 г Na) в 50 мл абс. спирта прибавляют 9,06 г V, кипятят 1 час, после разбавления и подкисления выделяют VI, выход 98%, т. пл. 163—164,5° (из сп.-H_2O). Гидрирование 1,34 г VI с PtO_2 в абс. сп. при 3 *ат* H_2 в течение 2 час. приводит к VII, выход 91%, т. пл. 164,5—166° (из C_6H_6-петр. эф. и из водн. сп.). При восстановлении VI кипячением в спиртово-водном р-ре с $Na_2S_2O_4$ получили VII с выходом 51%. Бензоилирование 0,5 г VII в C_5H_5N (20°, 11 час.) дает IIа, выход 82,5%. Кроме этого, IIа получили по схеме: V → NN-дибензолсульфонил-2-хлор-*n*-фенилендиамин (VIII) → N, N′-дибензолсульфонил-N-бензоил-2-хлор-*n*-фенилендиамин (IX) → →IIа. Смесь 12,75 г V,~ 200 мл водн. спирта и 14,8 г $Na_2S_2O_4$ кипятят 15 мин. и после 24 час. (~20°) выделяют VIII, выход 35,5%, т. пл. 192,5—193,5 (разл., из водн. сп.). VIII получили также гидрированием V аналогично VI с выходом 39%. Бензоилированием VIII в C_5H_5N получают IX, выход 45%, т. пл. 203,5—204,5° (из сп.-H_2O). Смесь 1,33 г IX и C_2H_5ONa (из 0,25 г Na) в 40 мл абс. спирта кипятят 1 час, выделяют IIа, выход 74,5%. Другой возможный изомер — 3-хлор-*n*-фенилен-4-бензамид-1-бензолсульфонамид (X) приготовили по схеме: IV → N-бензоил-2-хлор-4-нитроанилин (XI) → N-бензоил-2-хлор-*n*-фенилендиамин (XII) → X. Бензоилирование 17,3 г IV в 100 мл C_5H_5N аналогично VII дает XI, выход 94%. Восстановлением XI с $Na_2S_2O_4$ (30 мин.) выделяют XII, выход 35%, т. пл. 150—152° (из водн. сп.). Взаимодействие XII с $C_6H_5SO_2Cl$ в C_5H_5N (20°, 40 час.) приводит к X, выход 92%, т. пл. 174,5—175,5° (из водн. сп.). Р-р 3,4 г IIа в 300 мл C_6H_6 кипятят с 3,9 г $(CH_3COO)_4Pb$ (2 часа), фильтруют, фильтрат, содержащий р-р Iб, насыщают сухим HCl (30 мин.); после обработки аналогично IIа получают IIб, выход 50%, т. пл. 235—236,5°. Строение IIб доказали синтезом по схеме: 2,6-дихлор-*n*-фенилендиамин (XIII) → N′-бензоил-3,5-дихлор-*n*-фенилендиамин (XIV) → IIб. Приготовили XIII восстановлением 2,6-дихлор-*n*-нитроанилина (Ber., 1875, **8**, 145; J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 1602). Бензоилирование XIII в C_5H_5N дает XIV, выход 91%, т. пл. 185—186° (из водн. сп.), взаимодействием которого с $C_6H_5SO_2Cl$ в C_5H_5N(~20°, 3 дня) получают IIб. Ацилирование N-бензосульфонил-*n*-фенилендиамина с помощью $(CH_3)_3COCl$ в C_5H_5N (17 час.) дает *n*-фенилен монопиваламидомонобензолсульфонамид (XV), выход 94,5%, т. пл. 190—191,5° (из водн. сп.). Окислением XV аналогично IIа с последующим присоединением HCl с образовавшемуся Iв получают IIв, выход 83%, т. пл. 164,5—166° (из водн. CH_3OH). Строение IIв доказано синтезом: к 2,27 г N-бензолсульфонил-2-хлор-*n*-фенилендиамина в 10 мл C_5H_5N прибавляют 0,97 г $(CH_3)_3CCOCl$ в 5 мл C_5H_5N; после 20 час. смесь обрабатывают 150 мл разб. HCl (1 : 1), выделяют IIв, выход 95%. Строение IIа, б, в, V—XII, XIV и XV подтверждено ИК-спектрами. А. О.

6776. Реакция некоторых азидов кислот с диэтиламиноэтанолом. Хаттон (The reaction of some acid azides with diethylaminoethanol. Hutton Kenneth), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 6, 808—812 (англ.)

Установлено, что анестезирующий препарат R. 79, образующийся при р-ции азида *n*-анисовой к-ты (I) с 2-диэтиламиноэтанолом (II), является эфиром I и II (III), а не эфиром *n*-анизилкарбаминовой к-ты и II (IV), как это принималось ранее (Robinson, Tomlinson, J. Chem. Soc., 1934, 1528). Строение III подтверждено синтезом его из *n*-$CH_3OC_6H_4COCl$ (V) и II. IV получен взаимодействием II и *n*-анизилизоцианата (VI). Действием азидов к-т на II, повидимому, вообще нельзя получать уретаны. Так, при действии азидов вератровой (VII), фуранкарбоновой-2 (VIII) и *n*-хлорбензойной (IX) к-т на II образуются эфиры этих к-т и II (соответственно X, XI, XII), а не уретаны. Лишь в случае азидов *n*-этоксибензойной (XIII) и *n*-толуиловой (XIV) к-т с плохими выходами были получены эфиры *n*-этоксифенил-(XV) и *n*-толилкарбаминовой (XVI) к-т. Направление р-ции в сторону образования эфиров типа III не является необычным, если учесть, что азиды к-т в присутствии щелочей или органич. оснований являются ацилирующими средствами. 2,0 г I и 2,0 г II нагревают при ~ 100° до прекращения выделения N_2, избыток II отгоняют в вакууме, остаток растворяют в HCl (к-те), кипятят со спирт. р-ром пикриновой к-ты и получают пикрат III, выход 0,2 г, т. пл. 146 – 148° (из сп.). Хлоргидрат (ХГ) не удалось получить непосредствен-

но из реакционной смеси или из пикрата. В некоторых опытах наряду с III выделено незначительное кол-во ди-*п*-анизилмочевины. Если р-цию проводят с 4-кратным избытком II при 80°, то также получают III (7,0 *г* из 9,0 *г* I), т. кип. 162°/1 *мм*; ХГ, т. пл. 146°; пикрат, т. пл. 148—151°. V прибавляют к II в водн. NaOH и получают III, т. кип. 161°/1 *мм*; ХГ, т. пл. 146°; пикрат, т. пл. 148—151°. VI (т. кип. 105—108°/17 *мм*) нагреванием с избытком II превращают в IV, выход незначителен; ХГ, т. пл. 158—160° и пикрат, т. пл. 131°. 4,0 *г* I нагреванием в 500 *мл* ксилола переводят в VI (выделяется теоретич. кол-во N_2), который р-цией с 2,6 *г* II при последующем пропускании HCl (газа) превращают в IV·HCl, выход 66%, т. пл. 161° (из абс. сп.); пикрат, т. пл. 131°. 4,8 *г* VII (из гидразида к-ты и $NaNO_2$ в лед. CH_3COOH, т. пл. 74° (из CCl_4) нагревают с 5,0 *г* II, избыток II отгоняют и из эфир. р-ра, отфильтрованного от небольшого кол-ва дивератрилмочевины, осаждают X·HCl, выход 50%, т. пл. 155° (из ацетона). Аналогично из 6,25 *г* VIII после отгонки избытка II получают XI, выход 33%, т. пл. 124—125° (из ацетона, затем диоксана и этилацетата). Аналогичной р-цией из 4,9 *г* IX получают XII, выход пикрата 10%, т. пл. 165—168° (из ацетона, затем сп.). Из 4,9 *г* XIII (т. пл. 41°) как в случае X получают XV·HCl, выход 8%, т. пл. 163° (из ацетона), наряду с *п*-фенетилмочевиной. Аналогично из 10,9 *г* XIV получают XVI·HCl, выход 10%, т. пл. 176° и 1,5 *г* дитолилмочевины. В. З.

6777. Окисление фенилгидразонов. Часть IV. Линч, Посакер (The oxidation of phenylhydrazones. Part IV. Lynch B. M., Pausacker K. H.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3340—3342 (англ.)

Продолжено изучение окисления некоторых ароматич. и гетероциклич. альдегидов и кетонов надфталевой к-той (I) и исследованы превращения бензилазоксибензола (II), полученного окислением фенилгидразона бензальдегида (III — C_6H_5CHO) (см. часть 1, РЖХим, 1954, 34105; РЖХим, 1954, 14411). Вопреки опубликованным данным (Bergmann, Ulpts, Witte, Ber., 1923, **56**, 679) показано, что II при продолжительной обработке 10 н. HCl или H_2SO_4 образует 40% III и 45% бензоилазобензола (IV). Получение III и IV объясняется первоначальной перегруппировкой II в N-бензоил-N′-фенилгидразин (V), который при окислении неизмененным II образует IV и фенилгидразон III, гидролизующийся до III. Доказательством правильности этого предположения служит образование IV с хорошим выходом при кипячении II с V в спирт. HCl. При попытке получить II из N-бензилгидроксиламина (VI) и нитрозобензола (VII) были выделены вместо «бисазоксибензила» (Bamberger, Renauld, Ber., 1897, **30**, 2278) ω-азокситолуол (VIII) и *транс*-азоксибензол (IX). Строение VIII подтверждено получением его из ω-азотолуола (X) и окислением бензилгидразона III; таким образом образование VIII и IX является результатом обменной окислительно-восстановительной р-ции. Фенилгидразоны (ФГ) фурфурола (XI), тиофен-2-альдегида (XII) и некоторых орто-замещ. III при действии I образуют соответствующие азоксисоединения с хорошими выходами; фенилгидразон *п*-диметиламинобензальдегида и N-метилфенилгидразоны III и ацетофенона азоксисоединений не образуют. 3 *г* II в 25 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 15 мин. и р-р выливают в 100 *мл* ледяной воды, получают 1,8 *г* V, т. пл. 168°. 2 *г* II и 100 *мл* 10 н. HCl или H_2SO_4 кипятят 6 час. перегоняют и отгон прибавляют к р-ру 2,4-динитрофенилгидразина в HCl (к-те), получают 0,9 *г* 2,4-динитрофенилгидразона III, т. пл. 234—236° (разл., из лед. CH_3COOH). Смолообразный остаток от перегонки растворяют в смеси C_6H_6 и спирта и хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 0,76 *г* IV, т. пл. 32—33°, который при восстановлении Zn-пылью в CH_3COOH дает V, т. пл. 168°. 1 *г* II и 1 *г* V кипятят 1 час с 20 *мл* 10 н. HCl в 40 *мл* спирта; р-р подвергают перегонке с паром, остаток подщелачивают, извлечением эфиром выделяют 0,9 *г* IV, т. пл. 32° (из петр. эф.). Приведены выходы и т. пл. (разл.; из сп.+ C_5H_5N) азоксисоединений, полученных окислением посредством I в эфире следующих ФГ: ФГ толуилальдегида, 80%, 188°; ФГ-*о*-хлорбензальдегида, 87%, 188°; ФГ салицилальдегида, 76%, 114,5°; XI, 35%, 110—130°; XII, 70%, 148,5°. 2,8 *г* X прибавляют к р-ру 5,5 *г* I в 200 *мл* эфира и через 3 дня при 0° выделяют 1 *г* VIII, т. пл. 209° (разл.; из *о*-ксилола-сп.). Аналогичным окислением бензилгидразона III получают VIII, выход 14%. 4 *г* хлоргидрата VI, 4 *г* VII и 2 *г* NaOH в 200 *мл* спирта нагревают при 40°, охлаждают и получают 2,5 *г* VIII; из фильтрата упариванием выделяют IX, т. пл. 36° (из сп.). Часть III см. РЖХим, 1955, 48809. Т. К.

6778. О некоторых новых гидразинных производных ароматических альдегидов. Рид, Эртель (Über einige neue Hydrazinderivate aromatischer Aldehyde. Ried Walter, Oertel Georg), Liebigs Ann. Chem., 1954, **590**, № 2, 136—140 (нем.)

С целью синтеза антитуберкулезных препаратов из альдегидов и $NH_2NHCSSCH_3$ (I), $NH_2NHCSSCH_2C_6H_5$, $NH_2NHCOC_6H_5$, $NH_2NHCSC_6H_5$ или $(NH_2NH)_2CS$ получены соответствующие производные: метиловые (М) или бензиловые (Б) эфиры арилиденди тиокарбазиновой к-ты, арилиденбензоилгидразоны (БГ), арилидентиобензоилгидразоны (ТБ) или *бис*-арилидентиокарбогидразоны (ТГ). При нагревании 1,2 *г* I с 0,96 *г* фурфурола (II) в 50 *мл* CH_3OH образуется метиловый эфир фурфуральдитиокарбазиновой к-ты, выход 1,8 *г*, т. пл. 149° (из сп.). Так же (или с добавлением нескольких капель CH_3COOH) получены производные (даны последовательно исходный альдегид, производное, т. пл. в °С, р-ритель): II, Б, 175, сп., БГ, 177, сп.; *п*-$C_6H_4(CHO)_2$, *бис*-М, 221 (разл.), сп., *бис*-Б, 213, сп., *бис*-БГ, 308—309, диоксан, *бис*-ТБ, 129, фуранидин-вода, ТГ, 258, CH_3OH; C_6H_5CH = = $CHCHO$, М, 166 (разл.), сп., Б, 180, CH_3OH, ТБ, 128, CH_3OH; *о*-HOC_6H_4CHO, М, 196, сп., Б, 183, сп., ТБ, 157, CH_3OH-вода; *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$, М, 163, сп., ТБ, 81, CH_3OH-вода; *п*-$NH_2C_6H_4CHO$, М, 186 (разл.), CH_3OH, Б, 164, сп., БГ, 202 (разл.), CH_3OH вода, ТГ, 184, сп.; *п*-$CH_3CONHC_6H_4CHO$, М, 224, пиридин-вода, Б, 164, сп., БГ, 278, CH_3OH-вода, ТБ, 187, CH_3OH-вода, ТГ, 178 (разл. из сп.), C_6H_5CHO, ТБ, 64, CH_3OH-вода. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1954, 19785—19788. А. К.

6779. Строение нитротолуолдисульфокислоты Корнатцкого. Мортон, Каллен (The structure of Kornatzki's Nitrotoluenedisulfonic acid. Morton John W., Callen J. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3151—3152 (англ.)

Подтверждено строение описанной ранее (см. O. Kornatzki, Liebigs Ann. Chem., 1885, **221**, 191) 4-нитротолуол-2,6-дисульфокислоты (I) восстановлением ее дихлорида (II) Na_2SO_3 в 4-нитротолуол-2,6-дисульфиновую к-ту, превращенную через бисхлормеркуросоединение (III) в 4-нитро-2,6-дибромтолуол (IV). I получена сульфонированием *п*-бромтолуола (V) олеумом и последующим нитрованием образующейся 4-бромтолуол-2,6-дисульфокислоты (VI). Описан синтез 4-нитро-2,6-диодтолуола (VII), исходя из I. К 1,52 моля V добавляют (1,5 часа) смесь 156 *г* 20%-ного олеума и 468 *г* SO_3, продукт выливают в воду, нейтрализуют $Ca(OH)_2$, р-р упаривают до 2,5 *л*, добавляют 1,5 *л* CH_3OH, осаждают избыток $Ca(OH)_2$ 50%-ной H_2SO_4, упаривают р-р до 2 *л*, нейтрализуют $BaCO_3$, вновь упаривают и при 10° выделяют Ba-соль VI, которую разлагают разб. H_2SO_4 и выделяют VI, выход 38—44%, т. пл. 140—150°. Кипятят 16 час. VI с 2,8-кратным кол-вом 95%-ной

HNO_3, упаривают р-р, остаток растворяют в 1,5 *л* воды, нейтрализуют $BaCO_3$, р-р упаривают до 1 *л*, добавляют K_2CO_3 и из упаренного досуха фильтрата извлекают спиртом К-соль I, выход 1,1—3% (считая на V). Нагреванием I с PCl_5 при 100° получают II, выход 67%, т. пл. 114,5—115,0° (из изооктана). К 0,015 моля II добавляют в атмосфере N_2 р-р 0,318 моля Na_2SO_3 в 30 *мл* воды, подщелачивают NaOH, нагревают до 100°, подкисляют HCl, смесь выливают в 0,0636 моля $HgCl_2$ в 30 *мл* воды и нагревают 30 мин.; полученное III (5,8 *г*) встряхивают 20 час. с 2,74 *г* Br_2 в 20 *мл* CCl_4, р-р упаривают досуха, остаток растворяют в петр. эфире, хроматографируют на Al_2O_3 и получают I, выход 11%, т. пл. 57—57,5° (из CH_3OH). 0,015 моля II превращают в III, размешивают 15—20 час. с суспензией 4,2 *г* J_2 в CCl_4, органич. слой упаривают досуха, остаток извлекают смесью C_6H_6-петр. эфир (1 : 4), хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют VII, выход 5%, т. пл. 116°. Д. В.

6780. Реакция окиси стирола с сульфамидами. **Джонсон** (The reaction of styrene oxide with sulfonamides. Johnson David A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2336—2337 (англ.)

Исследована р-ция окиси стирола (I) с сульфамидами в присутствии щел. катализаторов. При нагревании эквимолекулярных кол-в *п*-толуолсульфанилида (II) и I с гидроокисью бензилтриметиламмония (тритон Б) (III) получают N-(β-окси-β-фенетил)-N-фенил-*п*-толуолсульфамид (IV). Аналогично из *п*-толуолсульфамида (V) образуется N-(β-окси-β-фенетил)-*п*-толуолсульфамид (VI) или N, N-*бис*-(β-окси-β-фенетил)-*п*-толуолсульфамид (VII) в зависимости от соотношения исходных в-в. Предположено, что эта р-ция является общей для первичных и для вторичных сульфамидов. Смесь 0,050 моля I, 0,050 моля II и 0,5 моля III нагревают при 100° в течение 2 час.; стекловидную массу растворяют в 25 *мл* горячего толуола и выделяют при 5° IV, выход 78%, т. пл. 118,5—120,5° (из ацетона-воды). Аналогично из 0,10 моля I, 0,10 моля V и 1,0 моля III получают кристаллич. в-во (выход 58,5%, т. пл. 95—110°), которое растворяют в 5%-ном р-ре NaOH, фильтруют и подкислением выделяют VI, т. пл. 112,5—113° (из водн. CH_3OH). Из 0,20 моля I, 0,10 моля V и 1,0 моля III получают VII, выход 36,3%, т. пл. 178,5—179,5° (из толуола). А. Е.-С.

6781. N-алканолпроизводные арилсульфонарилидов. II. N-β,γ-диоксипропилбензосульфонанилид. **Хшонщевская, Мечниковская-Столярчик, Прасал** (N-alkanolopochodne arylosulfonarylidow. II. N-β, γ-dwuhydroksypropylobenzenosulfonanilid. Chrząszczewska Anna, Miecznikowska-Stolarczyk Wanda, Prasał Zbigniew), Roczn. chem., 1955, 29, № 2—3, 473—478 (польск.; резюме англ., русс.)

Синтезирован неописанный N-β, γ-диоксипропилбензосульфонанилид (I) двумя способами. А: 0,05 моля бензосульфонанилида (II) (приготовленного конденсацией $C_6H_5NH_2$ и IV в водн. р-ре CH_3COONa) и 0,115 моля КОН в 100 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ нагревают до кипения, добавляют 0,115 моля α-хлоргидрина глицерина (III), кипятят 1 час, охлаждают до 15° и выделяют I, выход 64%, т. пл. 120—124° (30%-ный сп.), или к р-ру 0,01 моля II, в р-ре 0,023 моля КОН в 30 *мл* воды прибавляют 0,023 моля III, кипятят 30 мин., охлаждают и выделяют I, выход 69%, т. пл. 119—123° (вода). Предполагают, что III реагирует с II в форме глицида. Б: К 1 молю $C_6H_5NH_2$ и 5 *мл* воды при 112° прибавляют 0,5 моля III, выдерживают 2,5 часа при 150—160°, слегка подщелачивают 20%-ным Na_2CO_3, отделяют масло, водн. часть экстрагируют эфиром, вытяжку сушат и перегоняют; т. кип. N-β, γ-диоксипропиланилина (IV) 206—211°/10 *мм*, выход 53%. К 0,2 моля IV в 150 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,1 моля бензолсульфохлорида (V) и кипятят 30 мин., выход I 71%, т. пл. 122—125° (C_6H_6), или 0,1 моля IV смешивают с 10 *г* CH_2 $COONa$ в 60 *мл* воды, нагревают до 95° и в течение 15 мин. прибавляют 0,1 моля V. Через 30 мин. отделяют осадок I, промывают 5%-ной NaOH, выход 52%, т. пл. 120,5—124° (30%-ный сп.). Б. Б.

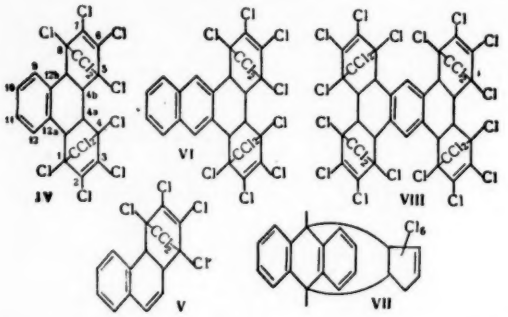
6782. N-алканолпроизводные арилсульфонарилидов. III. N-β, γ-диоксипропил-3-нитробензосульфонанилид. **Хшонщевская, Бартошевич, Каровач** (N-alkanolopochodne arylosulfonarylidow. III. N-β, γ-dwuhydroksypropylo-3-nitrobenzenosulfonanilid. Chrząszczewska Anna, Bartoszewicz Ryszard, Karowicz Grażyna), Roczn. chem., 1955, 29, № 2—3, 479—482 (польск.; резюме англ., русс.)

Синтезирован N- β, γ-диоксипропил-3-нитробензолсульфонанилид (I) двумя методами. А. В колбу помещают 0,05 моля 3-нитробензолсульфонанилида (II) в 15 *мл* $C_5H_{11}OH$, нагревают до кипения, прибавляют 0,07 моля КОН в 25 *мл* $C_5H_{11}OH$ и 0,07 моля α-монохлоргидрина глицерина (III), кипятят 1 час, охлаждают, отделяют осадок I, промывают 50 *мл* 10%-ного р-ра КОН, выход 77%, т. пл. 118—120° (из 50%-ного C_2H_5OH), или к 0,015 моля II прибавляют 0,045 моля КОН в 50 *мл* воды, нагревают до кипения, добавляют в течение 20 мин. 0,045 моля III, кипятят 1 час, добавляют 50 *мл* 50%-ного р-ра КОН, выход I 65%. Б. 0,02 моля N-β, γ-диоксипропиланилина в 50 *мл* воды нагревают до кипения и, сильно перемешивая, добавляют 0,04 моля 3-нитробензолсульфохлорида и CH_2-$COONa$ в 50 *мл* воды. Осадок I промывают в 100 *мл* 5%-ного р-ра КОН, выход 57,5%, т. пл. 116—120° (из 50%-ного C_2H_5OH). Б. Б.

6783. Диенофильные реакции ароматических двойных связей в синтезе β-замещенных нафталинов. **Дейниш, Силверман, Тадзима** (Dienophilic reactions of aromatic double bonds in the synthesis of β-substituted naphthalenes. Danish A. A., Silverman M., Tajima Y. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 23, 6144—6150 (англ.)

Нафталин (I) или антрацен (II) при длительном нагревании с гексахлорциклопентадиеном (III) при 60° ведут себя как диенофилы, а III как диен и образуют продукты присоединения. Из I и III получают 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 13, 14, 14-додекахлор-1, 4, 4a, 4в, 5, 8, 8a, 12в-октагидро-1, 4—5, 8-диметанотрифенилен (IV) и небольшое кол-во 1, 2, 3, 4, 11, 11-гексахлор-1, 4, 4a, 10a-тетрагидро-1,4-метанофенантрена (V); из II и III образуется 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 15, 15, 16, 16-додекахлор-1, 4, 4a, 4в, 5, 8, 8a, 14в-октагидро-1,4-5,8-диметанодибенз-[a, c]-антрацен (VI) и в качестве побочных в-в 9,10-*эндо*-гексахлорциклопентадиендигидроантрацен (VII) и 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 19, 20, 20, 21, 21, 22-22-икозитетрахлор-1, 4, 4a, 4в, 5, 8, 8a, 9в, 10, 13, 13a, 13в, 14, 17, 17a, 18в-гексадекагидро-1, 4, 5, 8-10, 13-14, 17-тетраметанотетрабенз-[a, c, h, j]-антрацен (VIII). Нагревание 1 моля I и 2 молей III при 155—165° дает IV за 100 час. с выходом 40% и за 350 час. 75%; т-ра выше 165° благоприятствует обратной р-ции, которая протекает мгновенно при т-ре > 300°. Введением соответствующих заместителей в ароматич. ядро IV и последующим термич. отщеплением III можно легко с выходом 80—95% синтезировать ряд 2-монозамещ., 2,3-дизамещ. и полизамещ. в одном ядре I. В IV атомы Cl в положениях 1 и 8, повидимому, тормозят дальнейшее замещение в положения 9 и 12, соответствующие α-положениям нафталина. В противоположность преобладающему α-замещению в нафталине, в аналогич-

ные положения IV невозможно ввести Br или NO_2-группы, но указанное тормозящее действие не распространяется на Cl, который удалось ввести в эти положения. Из IV через 10-нитро-IV (IX) получают 2-нитронафталин (X); из IX—1-хлор-3-нитронафталин (XI). При сульфировании X SO_3H-группа никогда не вступает в занятое NO_2-группой ядро: замещение происходит преимущественно в положении 5 и 8 и незначительно—в 6 и 7. С конц. H_2SO_4 при 60° X дает 2-нитронафталин-5-сульфокислоту (XII) с высоким выходом, а восстановление XII—2-нафтиламин-5-сульфокислоту (XIII), которая количественно сульфируется в 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоту (XIV). Последнюю можно получать сульфированием X или XII в 2-нитронафталин-5,7-дисульфокислоту (XV) с последующим восстановлением. Сульфированием IV получена IV-10-сульфокислота (XVI). Хлорирование IV и последующее расщепление дают 1, 2, 3, 4-тетрахлорнафталин (XVII); бромированием IV и расщеплением удается получить 2-бромнафталин (XVIII) и 2,3-дибромнафталин (XIX). Благодаря высоким выходам способ может представить интерес для технич. получения промежуточных продуктов красителей. Осуществлено восстановление III Zn-пылью и CH_3COOH до 1, 2, 3, 4-тетрахлорциклопентадиена-1,3 (XX). Смесь 4 молей I и 1 моля III нагревают 200 час. при 150—160°, затем отгоняют в вакууме непрореагировавшие I и III (т-ра в бане не выше 175°). Оставшееся масло охлаждают до 40°, перемешивают со 100 *мл* холодного ацетона и отделяют IV, выход 44%, т. пл. 214—215° (из гептана). Из ацетонового фильтрата отгоняют р-ритель и из остатка перегонкой в вакууме (0,5 *мм*) выделяют 0,7 *г* V, т. пл. 163—164° (из гексана). Смесь 300 *г* тонкоизмельченного IV, 425 *г* 66%-ной HNO_3 и 625 *г* 30%-ного олеума нагревают 3 часа при 90—97° и энергичном перемешивании, затем охлаждают и фильтрованием выделяют IX, выход 99%, т. пл. 222—223° (из гептана). Нагревание IX при 220—270°/1 *мм* дает X, выход 91,4%, т. пл. 78—79° (из водн. сп.) и III. Хлорированием кипящего р-ра 20 *г* IX в 150 *мл симм*-тетрахлорэтана в присутствии 0,5 *г* безводн. $FeCl_3$ в течение 8 час. получают 10-нитро-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 13, 13, 14, 14-тридекахлор-1, 4, 4а, 4в, 5, 8, 8а, 12в-октагидро-1,4-5,8-диметанотрифенилен, который при термич. разложении в вакууме дает XI, выход 74% (считая на IX), т. пл. 128—129° (из сп.). К 100 *г* 10%-ного олеума прибавляют 20 *г* X, нагревают при перемешивании (при 60° в бане) в течение 15 час., затем выливают на 185 *г* льда, пропускают при 0° NH_3-газ до слабощел. р-ции и отфильтровывают NH_4-соль XII, выход колич. Восстановление XII железом проходит на 94—96%, причем образуется смесь 90% XIII и 10% 2-нафтиламин-8-сульфокислоты. К 100 *г* 30%-ного олеума прибавляют при 60° 20 *г* X, перемешивают при 60° в течение 24 час., выливают на 200 *г* льда и разбавляют водой до 1 *л*. Полученный р-р при кипении нейтрализуют $BaCO_3$ или $Ba(OH)_2$, отфильтровывают горячим, из фильтрата упариванием выделяют очень гигроскопичную XV, выход 97,7%; чистота 95,1%, примесью является 2-нитронафталин-6,8-дисульфокислота. Восстановление XV дает XIV. Тонкую суспензию 25 *г* IV в 250 *г* 30%-ного олеума перемешивают 16 час. при 60°, затем охлаждают, выливают на 300 *г* льда и фильтрованием выделяют XVI, т. пл. 245—248° (из бзл.-петр. эф.). Через р-р 100 *г* IV в 175 *мл симм*-тетрахлорэтана в присутствии 0,5 *г* Fe-порошка и 0,5 *г* $FeCl_3$ при 95—105° пропускают Cl_2, к концу хлорирования выпадает значительное кол-во 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 13, 14, 14-гексадекахлор-1, 4, 4а, 4в, 5, 8, 8а, 12в-октагидро-1,4-5,8-диметанотрифенилена (XXI), который после охлаждения отделяют, выход 85%, т. пл. 232—234° (из толуола осаждением CH_3OH). Термич. разложение XXI дает сублимирующийся XVII, выход 97%, т. пл. 199—200° (из бзл.-CH_3OH). К кипящей смеси 1 *кг* IV, 2 *л* CCl_4, 5 *г* J_2 и 2,5 *г* Fe-порошка прибавляют в течение 2 час. 240 *г* Br_2 в 150 *мл* CCl_4, кипячение при перемешивании продолжают еще 20 час., фильтруют, промывают 1 *л* 5%-ного р-ра $NaHSO_3$ и 2×500 *мл* воды, отгоняют CCl_4 и получают 10-бром-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 13, 14, 14-додекахлор-1, 4, 4а, 4в, 5, 8, 8а, 12в-октагидро-1, 4, 5, 8-диметанотрифенилен (XXII), выход 93%, т. пл. 181—183° (из толуола). При 230—270°/1 *мм* XXII дает XVIII, выход 84%, т. пл. 59—60° (из 90%-ного сп.). К кипящей смеси 100 *г* IV, 200 *мл симм*-$C_2H_2Cl_4$ и 0,5 *г* Fe-порошка прибавляют в течение 1 часа 30 *мл* Br_2 в 30 *мл* $C_2H_2Cl_4$, кипятят еще 2 часа, теплый р-р промывают водн. $NaHSO_3$ и затем водой, сушат, обесцвечивают углем, разбавляют 400 *мл* CH_3OH и отделяют 10,11-дибром-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13 13, 14, 14-додекахлор-1, 4, 4а, 4в, 5, 8, 8а, 12в-октагидро-1,4-5,8-диметанотрифенилен (XXIII), выход 81%, т. пл. 220—222°. Пиролиз XXIII при 220°/70—100 *мм* дает XIX, т. пл. 139—140° (из гептана). Смесь 0,28 моля II и 0,57 моля III нагревают 20 час. при 150—160°, охлаждают до 100°, выливают в тройной объем горячего *изо*-C_3H_7OH и отделяют VI, выход 35%, т. пл. 241—242° (из гептана); при р-ции образуется немного 9,10-дихлорантрацена. От фильтрата после отделения VI при 11 *мм* отгоняют *изо*-C_3H_7OH, а затем при 0,5 *мм* непрореагировавший III; из остатка фракционированной кристаллизацией из гептана выделяют VII, т. пл. 147—148°. Нагревание 0,28 моля II и 0,38 моля III при 150—160° в течение 1 недели позволяет выделить из реакционной смеси небольшое кол-во золотисто-желтых хлопьев VIII, т. пл. >295° (из гептана). К 1 молю III в 450 *мл* лед. CH_3COOH при перемешивании прибавляют в течение 30 мин. 2,3 моля Zn-пыли; т-ру ниже 75° поддерживают наружным охлаждением CO_2 + ацетоном, перемешивают еще 15 мин., фильтруют и выливанием фильтрата в 1,5 *л* воды выделяют XX, т. пл. 60°. К. Х.



6784. 6-метокси-2-нафтальдегид. Ганди, Гайнд, Мукхерджи (6-methoxy-2-naphthaldehyde. Gandhi R. P., Gaind V. S., Mukherji S. M.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2530 (англ.)

Авторы улучшили метод (РЖХим, 1953, 342) получения 6-метокси-2-нафтальдегида (I) из 2-бром-6-метоксинафталина (II). К Mg-органич. соединению из II (0,12 моля), активированному C_2H_5Br, добавили за 15 мин. 0,2 моля этилортоформиата, удалили эфир и кипятили 5 час., разложили 150 *мл* 15%-ной HCl, органич. слой промыли водой, р-ритель отогнали, остаток кипятили 10 час. со 100 *мл* 20%-ной HCl(к-ты), получен I, выход 53%, т. пл. 81—82° (из петр. эф.), оксим, т. пл. 154—155°, семикарбазон, т. пл. 215° (разл.), динитрофенилгидразон, т. пл. 270—271°. Л. В.

6785. Внутримолекулярное ацилирование. Часть II. Замыкание кольца у некоторых β-замещенных β-(1-нафтил)-пропионовых кислот. Анселл, Берман (Intramolecular acylation. Part II. The ring closure of some β-substituted β-1-naphthylpropionic acids. Ansell M. F., Berman A. M.), J. Chem. Soc., 1954, June, 1792—1795 (англ.)

Исследована циклизация β-алкилзамещ. β-1-нафтилпропионовых к-т $C_{10}H_7CHRCH_2COOH$ (I; а, R = CH_3; б, R = C_2H_5; в, R = *н*-C_3H_7; г, R = *н*-C_4H_9; в последующих случаях аналогично). Ранее при циклизации Ia действием HF был выделен только 3-метилперинафтанон-1 (IIa) (Boekelheide, Larrabee, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 1243; Lock, Gergely, Monatsh. Chem., 1948, **79**, 521). При повторении этих опытов с хроматографированием продуктов р-ции выделен еще 3-метил-4,5-бензинданон-1 (IIIa) и небольшое кол-во 3-метил-перинафтенон-1 (IVa), образующегося при дегидрировании IIa. Аналогично происходит циклизация Iб, в и г (образуются соответствующие II, III и IV). Хроматографирование продуктов циклизации Iв надо проводить быстро во избежание окисления O_2 воздуха IIв до IVв. I получены по схеме: $C_{10}H_7COR$ (V) → $C_{16}H_7CH(OH)R$ → (VI) → $C_{10}H_7CHRBr$ (VII) → $C_{10}H_7CHRCH(COOC_2H_5)_2$ (VIII) → I. 0,13 моля Va — г восстанавливают посредством 0,05 моля $LiAlH_4$ в эфире и получают VI а — г (указаны выход в % и физ. константы): VIa, 92, т. пл. 66°; VIб, 77, т. кип. 168°/11 *мм*, n_D^{20} 1,6099; VIв, 80, т. кип. 198°/19 *мм*, n_D^{20} 1,6042; 3,5-динитробензоат (НБ), т. пл. 129—130° (из эф.); VIг, 80, т. пл. 65—66°; НБ, т. пл. 96—97°. Из VI по описанному методу (Bachmann, Edgerton, J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 2219) получают VII: VIIб, выход 78%, т. пл. 38—39°; VIIв, выход 79%, т. кип. 134°/2 *мм*; VIIг, выход 80%, т. кип. 122°/4 *мм*; из VII через VIII получают I: Iб, 75%, т. пл. 70—70,5° (из петр. эф.); Iв 88,2%, т. пл. 64—65° (из петр. эф.-бзл.); Iг, 73%, т. кип. 188—190°/2 *мм*, т. пл. 35—36°. Р-р 20 *г* Ia в 100 *г* безводн. HF оставляют на 24 часа при 20°, выливают на лед, извлекают эфиром, отгоняют эфир и хроматографированием остатка в петр. эфире на Al_2O_3 при вымывании тем же р-рителем, выделяют 14,9 *г* IIa, т. пл. 61,5—62° (из петр. эф.), оксим, т. пл. 129—130°; 2,4-динитрофенилгидразон (НФГ), т. пл. 229—230°, 1 *г* IIIa, т. пл. 48—48,5° (из петр. эф.), НФГ, т. пл. 280—282°, и 0,03 *г* IVa, т. пл. 156—157° (из бзл.). Аналогично из 20 *г* Iб получают 8,2 *г* IIб, т. кип. 126°/2 *мм*, НФГ, т. пл. 183—184° (из бзл.), 3,8 *г* IIIб, т. пл. 44—45° (из петр. эф.), НФГ, т. пл. 248—249° (из лед. CH_3COOH), и 3,7 *мг* IVб, т. пл. 94—95° (из петр эф.-бзл.). Циклизацией 20 *г* Iв с последующим хроматографированием на Al_2O_3 при вымывании смесью петр. эфира и C_6H_6 (9 : 1) получают 5,2 *г* IIв, т. кип. 154—156°/2 *мм*, т. пл. 21—22°; НФГ, т. пл. 201—202° (из CH_3COOH), 3 *г* IIIв, т. пл. 69,5—70° (из петр. эф.); НФГ, т. пл. 259—260° (из CH_3COOH) и 0,9 *г* IVв, т. пл. 84—85°. Аналогично из 20 *г* Iг, после хроматографирования в смеси петр. эфира и эфира (9 : 1) на Al_2O_3 и вымыванием той же смесью получают 14 *г* IIг, т. кип. 178°/3,5 *мм*; НФГ, т. пл. 212—214° (из CH_3COOH); дальнейшим вымыванием смесью р-рителей (8 : 2) выделяют 2,8 *г* IIIг, т. пл. 29—30° (из петр. эф.-бзл.); НФГ, т. пл. 253—254° (из CH_3COOH), затем вымыванием смесью (1 : 1) получают IVг, т. пл. 82—84° (из петр. эф.-бзл.). 0,5 *г* IIa нагревают (1 час, 100°) с $AlCl_3$ в 10 *мл* C_6H_6, выливают в смесь 100 *мл* воды и 100 *мл* эфира, и как обычно хроматографированием в петр. эфире на Al_2O_3 выделяют 0,1 *г* IVa. Аналогично из 0,5 *г* IIб получают 0,2 *г* IVб. Приведены значения УФ-спектров IIa — г, III а — г, IVa — г, а также 2-метил-4,5бензинданона-1 и 2-метилперинафтанона-1. Часть I см. РЖХим, 1954, 42943. Т. К.

6786. Исследования в области синтеза и свойств нафталиндисульфиновых кислот. II. *бис*-Диоксифенилсульфонилнафталины и их производные. Ячевский, Прайер (Z badań nad syntezą i własnościami kwasów naftalenodwusulfinowych. II. *Bis*-dwuhydroksyfenylo-sulfonylo-naftaleny i ich pochodne. Janczewski Marian, Prajer Lidia), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 343—360 (польск.)

Получено 5 изомеров *бис*-(2,5-диоксифенилдиоксифенилсульфонил)-нафталина: 2,7-(I), 2,6-(II), 1,7-(III), 1,6-(IV) и 1,4-(V). 2,56 *г* 2,7-нафталиндисульфиновой к-ты растворяют в 50 *мл* кипящего 96%-ного спирта, при 20° постепенно добавляют 2,16 *г* *п*-бензохинона (VI), после растворения VI смесь кипятят 3 мин., охлаждают, пропускают через колонку с Al_2O_3, фильтрат (70 *мл*), смешивают с 400 *мл* горячей воды, выход I 3,05 *г*, т. пл. 297° (разл., из разб. сп.); к р-ру 0,5 *г* I в 6 *мл* 5%-ного NaOH добавляют по каплям 0,8 *г* C_6H_5COCl, выход 2,7-*бис*-(2,5-дибензоксифенилсульфонил)-нафталина 0,79 *г*, т. пл. 271° (из разб. ацетона). Для других изомеров приведены кол-во исходной к-ты, кол-во спирта в *мл*, т-ра, при которой добавляют VI, кол-во VI, продолжительность кипячения в мин., объем фильтрата в *мл*, объем воды в *мл*, выход конечного в-ва, т. пл. в °С, выход дибензоксифенилпроизводного, его т. пл. в °С: 2,56 *г* 2,6-$C_{10}H_6(SO_2H)_2$ (VII), 75,35, 2,16 *г*, 3,—, 350, 4,05 *г* II, 308—309 (разл., из разб. сп.), 0,8 *г* (неочищ.), 289—291 (разл., из пиридина-сп., 185÷200); 2,56 *г* 1,7-$C_{10}H_6(SO_2H)_2$, 50, 20, 2,16 *г*, 3, выделены две фракции: из первой (30 *мл*) получают 1,36 *г* III, из второй (40 *мл* + 140 *мл* воды) — 1,14 *г* III, т. пл. 231—232 (из сп.), 0,9 *г* (неочищ.), 233 (из ацетона); 2,56 *г* 1,6-$C_{10}H_6(SO_2H)_2$, 70, горячий р-р, 2,22 *г*, 5,85, 415, 2,9 *г* IV, 230—234, 0,38 *г*, 263 (из ацетона); 2,56 *г* 1,4-$C_{10}H_6(SO_2H)_2$, 50, 20, 2,16 *г* 3, 120, 800, 3,74 *г* V (неочищ.), 259—261 (разл., из разб. сп.), 0,46 *г*, 243—244 (из разб. ацетона). Второй путь получения II: смесь 2,56 *г* VII, 2,16 *г* VI и 5 *мл* воды растирают в ступке 50 мин., добавляют 70 *мл* воды, через 12 час. отфильтровывают II, выход неочищ. 4,5 *г*. К р-ру 0,59 *г* в-ва (I, II, III, IV и V) в р-ре 1,12 *г* KOH в 10 *мл* воды добавляют 1,89 *г* $(CH_3)_2SO_4$, сильно взбалтывают 45 мин., фильтруют, выход неочищ. метилированных I, II, III, IV и V ~ 90%, т. пл. соответственно 228—232° (из лед. CH_3COOH) (VIII), предварительно р-р 0,37 *г* I в 3 *мл* кипящего пиридина осаждают 70 *мл* горячего спирта, 289° (дважды из VIII), 225—226° (последовательно из VIII, + + 2 *мл* пиридина + 5 *мл* спирта и снова из VIII), 248° (из VIII, предварительно р-р 0,35 *г* IV в 13,5 *мл* кипящего хлф. осаждают 90 *мл* горячего сп.), 224—225° (последовательно из хлф.-сп.; 7 : 80 и VIII). К взвеси 0,5 *г* I в 3 *мл* кипящего $(CH_3CO)_2O$ (IX) добавляют 1—2 капли 98—100%-ной H_2SO_4, кипятят 0,5 мин., выход 2,7-*бис*-(2,5-диацетоксифенилсульфонил)-нафталина 0,66 *г*, т. пл. 175—176° (из VIII). Для других изомеров приведены: исходное в-во в *г*, кол-во IX в *мл*, выход соответствующего диацетоксипроизводного, т. пл. в °С: 0,5 *г* II, 6, 0,5 *г*, 251—252 (из кипящей VIII); 0,5 *г* III, 3, 0,5 *г*, 221—222 (из VIII); 0,5 *г* IV, 2, (горячую смесь выливают в воду со льдом), 0,52 *г* (неочищ.), 188,5—189,5 (из VIII); 0,5 *г* V, 2, 0,5 *г*, 205—206 (из VIII). Р-р 1,5 *г* I в 850 *мл* кипящей VIII быстро охлаждают до 20°, добавляют по каплям р-р 0,6 *г* CrO_3 в смеси 7 *мл* VIII и 1,5 *мл* воды, выдерживают 20 мин. при 20—21°, выход 2,7-*бис*-(*п*-бензохинонсульфонил)-нафталина 1,15 *г*, т. пл. 251—252° (разл., из диоксана-эф., 210—230°). Для других изомеров приведены: исходное в-во в *г*, кол-во VIII в *мл*, состав окислительной смеси (кол-во *г* CrO_3: кол-во *мл* VIII: кол-во *мл* воды), выход соответ-

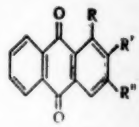
ствующего неочищ. *п*-бензохинонпроизводного, т. пл. в °С: 1 *г* II, 710; 0,4 : 5 : 0,5; 0,69 *г*, темнеет при 278°; 0,5 *г* III, 25; 0,17 : 2 : 0,09; 0,41 *г*, 234 (осаждают из 15 *мл* диоксана 35 *мл* эф.); 2,17 *г* IV, 60,8, 0,74 : 5 : 1; ~ 65%, 239—240 (из хлф.-эф., 1 : 4); 2 *г* V, 130; 0,68 : : 5 : 0,5, 1,2 *г*, т-ра разл. 245° (из хлф.-эф., 15 : 8). Полученные бензохинонпроизводные не вступают в р-цию с нафталиндисульфиновыми к-тами, а также с в-вами I—V или гидрохиноном. Приведен обзор по вопросу механизма р-ции VI с ароматич. сульфиновыми к-тами. Сообщение 1 см. РЖХим, 1954, 42941. Т. А.

6787. Антрахиноновый и антроновый ряды. Часть XVII. Синтез 1, 3, 7-триоксиантрахинона и новый синтез 1, 3, 8-триоксиантрахинона. Паркаш, Венкатараман (Anthraquinone and anthrone series. Part XVII — A synthesis of 1 : 3 : 7-trihydroxyanthraquinone and a new synthesis of 1 : 3 : 8-trihydroxyanthraquinone. Parkash Netar, Venkataraman K.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 12, sec. B, 825—828 (англ.)

Продолжено исследование антрахинонов. Описан синтез 1, 3, 7- и новый синтез 1, 3, 8-триоксиантрахинонов (I, II) и 1, 3, 8-трихлорантрахинона (III). Бромированием 1-амино-6,8-дихлорантрахинона (IV) и дезаминированием образовавшегося 2-бромпроизводного (V), получен 2-бром-6,8-дихлорантрахинон (VI), превращенный в 1, 3, 7-триметоксисоединение (VII), деметилированием которого $AlBr_3$ в C_6H_6 получен I. II синтезирован из IV замещением NH_2-группы на OH, метилированием полученного 1,3-дихлор-8-оксиантрахинона (VIII) в дихлорметоксипроизводное (IX), метоксилированием превращенное в 1, 3, 8-триметоксиантрахинон (X) и далее в II. III получен из IV по Зандмейеру. К суспензии 2,92 *г* IV в 70 *мл* лед. CH_3COOH (XI) приливают (3 часа, 40—50°) 1,6 *г* Br_2 в 25 *мл* XI, размешивают 2 часа при 100° и получают V, выход 3,4 *г*, т. пл. 277° (из $C_6H_5NO_2$). Р-р 3 *г* V в 40 *мл* конц. H_2SO_4 диазотируют при 5° 2 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* конц. H_2SO_4, приливают 10 *мл* XI, через 1 час добавляют 100 *г* льда и 150 *мл* спирта, нагревают 1 час при 100° и отделяют VI, выход 2,5 *г*, т. пл. 205° (из XI). Смесь 1 *г* VI с CH_3ONa (из 1 *г* Na в 20 *мл* CH_3OH) нагревают 8 час. при 160—170° в запаянной трубке, выливают в воду и получают VII, выход 0,4 *г*, т. пл. 226° (из ксилола). К насыщ. р-ру CH_3ONa в CH_3OH добавляют 1 *г* VI, смесь кипятят 36 час., разбавляют водой и получают VII, выход 0,7 *г*. Смесь р-ра 0,5 *г* VII в 300 *мл* C_6H_6 с 1,5 *г* $AlBr_3$ кипятят 4 часа, отгоняют C_6H_6, добавляют 2%-ный р-р HCl и получают I, выход 0,3 *г*, т. пл. > 360° (из XI), триацетильное производное, т. пл. 175° (из сп.). Р-р 5 *г* IV в 100 *мл* конц. H_2SO_4 диазотируют при 5° 5 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* конц. H_2SO_4, полученный р-р приливают к 300 *мл* 50%-ной H_2SO_4, нагревают 1 час при 140°, разбавляют и отделяют VIII, выход 4,75 *г*, т. пл. 226° (из XI), ацетильное производное, т. пл. 190° (из XI). Метилированием 1 *г* VIII $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне получают IX, выход 1,02 *г*, т. пл. 201° (из сп.). 1 *г* IX кипятят 20 час. со смесью 50 *мл* CH_3OH и 2,5 *г* Na, разбавляют водой и получают X, выход 0,8 *г*, т. пл. 196° (из сп.). Из р-ра 0,5 *г* X в 200 *мл* C_6H_6 и 1,5 *г* $AlBr_3$ в 20 *мл* C_6H_6 получают (см. выше, кипячение 2 часа) II, выход 0,3 *г*, т. пл. 287° (из этилацетата). К кипящей суспензии 2 *г* IV в 40 *мл* XI приливают 10 *мл* конц. HCl, охлаждают до 0°, диазотируют 2 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, р-р диазония вливают в р-р 5 *г* Cu_2Cl_2 в 200 *мл* HCl, доводят т-ру до 20°, затем нагревают 2 часа при 100° и отделяют III, выход 1,75 *г*, т. пл. 220° (из XI). Часть XVI см. РЖХим, 1955, 54412. Д. В.

6788. Антрахиноновый и антроновый ряды. Часть XVIII. Синтез луцидина. Джоши, Паркаш, Венкатараман (Anthraquinone and anthrone series: Part XVIII — A synthesis of lucidin. Joshi B. S., Parkash Netar, Venkataraman K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) **14**, № 3, B87 — B92 (англ.)

Синтезом подтверждено, что природный луцидин (см. РЖХим, 1954, 34223) является 1,3-диокси-2-оксиметилантрахиноном (I). 10 *г* 3-метилового эфира ксантопурпурина (II) (получен 30 мин. кипячением в-ва (III) и смеси конц. HBr и CH_3COOH) растворяют в 1 *л* 2%-ного NaOH в присутствии 20 *г* $Na_2S_2O_4$. К образовавшемуся лейкопроизводному при 40—45° прибавляют

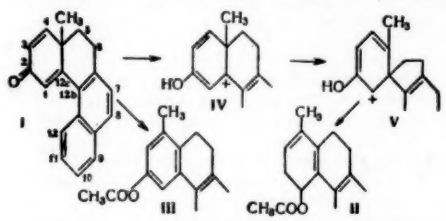


I R = R′ = OH, R″ = CH_2OH, II R = —OH, R′ = H, R″ = OCH_3; III R = R″ = —OCH_3, R′ = H; IV R = OH, R′ = CH_3, R″ = OCH_3; V R = R″ = OH, R′ = CH_3; VI R = R″ = $OCOCH_3$, R′ = CH_2Br; VII R = $OCOCH_3$, R′ = CH_2Br, R″ = OCH_3; VIII R = OH, R′ = CH_2OCH_3, R″ = OCH_3; IX R=OH, R′=$CH_2OC_2H_5$, R″=CH_3; X R = — R″ = OCH_3, R′ = $CH_2OC_2H_5$

10 *мл* 35—36%-ного р-ра CH_2O нагревают (95°, 1,5 часа), охлаждают и окисляют воздухом, выход (IV) 7,5 *г*, т. пл. 189° (из лед. CH_3COOH). 6 *г* IV деметилируют кипячением с 150 *мл* конц. HBr и 450 *мл* лед. CH_3COOH, выход рубиадина (V) 4,2 *г*, т. пл. 290°. 4 *г* V действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине переводят в диацетат; 4 *г* диацетата бромируют (4 *г* N-бромсукцинимида, 0,1 *г* перекиси бензоила в 250 *мл* CCl_4, 24 часа кипячения), выход (VI) 4,6 *г*, т. пл. 232° (из лед. CH_3COOH), пиридиниевая соль, т. пл. 246—248° (разл.). Смесь 1 *г* VI, 1 *г* CH_3COONa и 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час и получают 0,9 *г* триацетата I, желтые иглы, т. пл. 175—176° (из сп.), не дает депрессии с полученным из природного луцидина. Кипятят 1 час 2 *г* VI, 300 *мл* абс. спирта и 2 *г* CH_3COONa, спирт отгоняют, остаток извлекают 2%-ным р-ром NaOH; при подкислении выпадает желтый осадок I (0,9 *г*), идентичного с луцидином. I получен также кипячением 0,5 *г* триацетата I с 50 *мл* CH_3OH и 1,5 *мл* конц. H_2SO_4. Ацетат IV бромированием, как описано выше, превращают в (VII) (т. пл. 225—226° из лед. CH_3COOH), пиридиниевая соль, т. пл. 224—225° (разл.), VII с CH_3COONa в $(CH_3CO)_2O$ дает диацетат, т. пл. 174° (из сп.), который при нагревании с CH_3OH и конц. H_2SO_4 переходит в 3-метиловый эфир I, т. пл. 184° (из сп.); VII со смесью CH_3OH и 10%-ного р-ра NaOH (10 : 1) образует (VIII), т. пл. 175° (из сп.), ацетат, т. пл. 155° (из сп.); дальнейшее метилирование $(CH_3)_2SO_4$ приводит к триметиловому эфиру I, т. пл. 162° (из сп.). Таким же путем из VII получены (IX), т. пл. 198—199° (из сп.) и (X), т. пл. 141—142° (из сп.). Из диметилового эфира V, как описано выше, бромированием, превращением ω-бромпроизводного (т. пл. 162—163°) в ацетат (т. пл. 172°) и гидролизом последнего получают 1,3-диметиловый эфир I, т. пл. 175°. Бромированием в лед. CH_3COOH, (100°, 4 часа) 1-амино-3-метилантрахинона с последующим дезаминированием бромпроизводного (т. пл. 205°) получен 1,3-дибром-2-метилантрахинон (XI), т. пл. 184° (из лед. CH_3COOH). При нагревании 2 *г* XI с CH_3ONa в CH_3OH получено 0,2 *г* диметилового эфира V, т. пл. 158° (из CH_3OH). XI при бромировании бромсукцинимидом дал ω-бромпроизводное (т. пл. 180°, пиридиниевая соль, т. пл. 244—246° (разл.), которое с CH_3COONa в абс. спирте превращается в 1,3-дибром-2-ацетоксиметилантрахинон, т. пл. 162° (из сп.). Последний при нагревании с CH_3ONa образует смолу. В. З.

6789. Диенонфенольная перегруппировка в ряду бензо-(с)-фенантренов. Дьерасси, Гросник (The dienon-phenol rearrangement in the benzo-(c)-phenantrene series. A case of concurrent methyl and methylene migration. Djerassi Carl, Grossnickle Thurman T.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 7, 1741—1746 (англ.)

Проведен синтез 2-кето-4а-метил-2,4а, 5,6-тетрагидробензо-(с)-фенантрена (I) и изучалась диенонфенольная перегруппировка (ДФП). В отличие от ДФП, описанных ранее (см. Arnold R. T. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2322 и др.), и проводимых в тех же условиях (со смесью $(CH_3CO)_2O$—H_2SO_4), вместо одного продукта образуется смесь двух изомеров: 1-ацетокси-4-метил-(II) и 2-ацетокси-4-метил-5,6-дигидробензо-(с)-фенантренов (III). ИК-спектрами показано отсутствие полиморфизма у II и III, но из УФ-спектров видно, что они имеют одинаковую хромотропную систему. Образование II авторы объясняют миграцией метиленовой группы через третичный ион карбония (IV) и промежуточное спирановое соединение (V), III — миграцией ангулярной CH_3-группы.



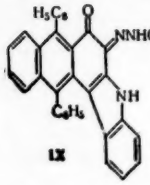
Р-р 13,44 *г* 3-оксиметилен-4-кетотетрагидрофенантрена (Johnson W. S., Shelberg W. E., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1745), т. пл. 50—51° (в вакууме), $\lambda_{макс}$(в $CHCl_3$) 6,11, 6,19, 6,25 μ (почти одинаковой интенсивности), в 150 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют к суспензии 1,44 *г* NaH в 250 *мл* C_3H_6, перемешивают и кипятят 1,5 часа в атмосфере N_2, охлаждают, добавляют 60 *мл* CH_3J в 100 *мл* C_3H_6 и продолжают кипячение и перемешивание 68 час., прибавляя еще CH_3J через 20 час. (40 *мл*) и через 42 час. (30 *мл*). К концу кипячения добавляют CH_3OH, выливают смесь в ледяную воду и извлекают эфиром, промывают (0°) 5%, КОН водой, сушат и упаривают остаток (11,75 *г*), обрабатывают в эфирном р-ре норитом и получают после отгонки р-рителя и разбавления пентаном 3-метоксиметилен-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (VI), выход 1,62 *г*, желтоватые иглы, т. пл. 112,5—114° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в $CHCl_3$) 5,89, 6,30, 8,03, 8,73 μ. Объединенные маточные р-ры упаривают, остаток растворяют в C_6H_6 и хроматографируют на 930 *г* силикагеля (82—200 меш; смоченный C_6H_6), получая 1,36 *г* 3-метил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена (VII), 6,15 *г* некристаллизующегося масла — 3-метил-3-формил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена (VIII), $\lambda_{макс}$(в $CHCl_3$) 5,77 (альдегид), 5,99 μ (сопряженный кетон) одинаковой интенсивности, и 2,26 *г* в-ва (вымывание C_6H_6-эф., чистый эф.) по данным ИК-спектров, состоящего из О-эфира, загрязненного продуктом С-алкилирования. Р-р 0,235 *г* VIII в 9 *мл* смеси петр. эфир-C_3H_6 (1 : 2) на 7 *г* активированной Al_2O_3 (pH 8—9) вымывают через 17 час., получая VII, выход 135 *мг*, пластинки, т. пл. 66,5—68° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в $CHCl_3$) 5,97 μ. Смесь 3,35 *г* VIII, 50 *мл* сухого ацетона, 0,875 *г* лед. CH_3COOH и 0,625 *г* пиперидина кипятят в токе N_2, вводя через первые 24 часа 0,65 *г* CH_3COOH и 0,425 *г* пиперидина. Р-ритель отгоняют на паровой бане, добавляют бензол и эфир, промывают р-р до pH 7, сушат и упаривают. Промежуточный 3-метил-3-(1-окси 3-кетобутил)-4-кетотетрагидрофенантрен (масло; 3,52 *г*) в 60 *мл* CH_3OH циклизуют кипячением (6 час.) под N_2 с 6 *мл* 45% NaOH, извлекают смесью эфир-бензол и выделяют 0,67 *г* диенона I с т. пл. 156—158° (из эф.). Объединенные маточные р-ры хроматографируют на 85 *г* промытого этилацетатом Al_2O_3, вымывая смесью петр. эфир-C_6H_6 (2 : 1) 1,53 *г* VII, т. пл. 60—65°; вымывание бензолом в смесью C_6H_6-эфир (9 : 1) дает еще 0,32 *г* I, т. пл. 164—165° (испр.; из этилацетата; возогнан при 140°/0,01 *мм*), $\lambda_{макс}$ (в $CHCl_3$) 6,04, 6,20 μ, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 228, 244—253 (площадка), 346 *мμ* (lg ε 4,69, 4,13, 3,97), $\lambda_{мин}$ 292,5 *мμ* (lg ε 3,30). Диенонфенольная перегруппировка: к холодному р-ру 0,475 *г* I в 20 *мл* уксусного ангидрида прибавляют р-р 80 *мг* H_2SO_4 в 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Через 4,5 часа стояния при ~20° смесь обрабатывают (0°) водой, эфиром, полученную по испарении пасту растирают с эфиром; выход II 80 *мг*, иглы, т. пл. 175—176° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в $CHCl_3$) 5,70 μ (ацетилированный фенол) 12,24 μ. Из сконцентрированного и охлажд. маточного эфирного р-ра выделяют III, выход 85 *мг*, призмы, т. пл. 132—133° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в $CHCl_3$) 5,70, 12,24 μ (lg ε < чем у II). Смесь II — III плавится при 120—140°. Восстановление III $LiAlH_4$ в эфирном р-ре дает 2-окси-4-метил-5,6-дигидробензо-(с)-фенантрен (IX), выход почти колич., т. пл. 156—157° (из эф.-пентана), $\lambda_{макс}$ (в $CHCl_3$) 2,75, 3,0 (широкий), 12,24 μ. Хроматографирование 30 *мг* III в р-ре петр. эфир-бензол (9 : 1) на 3 *г* промытого этилацетатом Al_2O_3 дает 22 *мг* IX. Аналогично из 30 *мг* II (вымывание C_6H_6-эфир (получают 10 *мг* в-ва (X) с $\lambda_{макс}$ (в $CHCl_3$) 2,75 μ (гидроксил); в отличие от IX $\lambda_{макс}$ 3,0 μ (гидроксил) у X отсутствует. При ~20° обрабатывают раздельно II и III (по 25 *г*) в 25 *мл* спирта 19 *мг* Na_2CO_3 в 5 *мл* воды в течение 35 мин.; ~75% II не изменяется, III гидролизуется на ~80%. 0,76 *г* 3-карбометокси-4-кето-тетрагидрофенантрена (XI), 0,047 *г* CH_3ONa, 12 *мл* C_3H_6 и 2 *мл* CH_3OH кипятят 10 мин. в токе N_2, выдерживают при ~20° 42 часа с 1 *мл* свежеперегнанного 3-пентенона-2, подкисляют темнокрасный р-р разб. CH_3COOH, извлекают эфиром, промывают органич. слой до pH 7, сушат и упаривают. Остаток кипятят (в токе N_2, 47 час.) с 100 *мл* 5% водн. КОН, извлекают C_6H_6 и аналогичным путем выделяют 2-кето-4-метил-2,3,4,4а, 5,6-гексагидробензо-(с)-фенантрен (XII), призмы, т. пл. 133,5—134,5° (из эф., затем из этилацетата), $\lambda_{макс}$ (в $CHCl_3$) 6,02, 6,28 μ; УФ-спектры XI и 1-нафталацетона почти тождественны. Смесь 0,4 *г* III и 0,16 *г* 5%-ного Pd/C нагревают (в N_2) при 210—240° 10 мин., затем 15 мин. при 260—270°, вводят C_6H_6, катализатор и C_6H_6 удаляют и остаток ацетилируют 12 час. смесью $(CH_3CO)_2O$-пиридин, получают 2-ацетокси-4-метилбензо (с)-фенантрен (XIII), выход 0,3 *г*, длинные иглы, т. пл. 164—165,5° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 5,70, 11,95 μ. Р-ры XII в органич. р-рителях обладают сильной сине-фиолетовой флуоресценцией. Обработка 0,15 *г* XIII в 25 *мл* эфира эфирным р-ром $LiAlH_4$ (45 мин., ~20°) дает фенол (XIV), выход 0,09 *г*, т. пл. 146—147,5° (из этилацетата-пентана); т. пл. XIV, возогнанного при 120°/0,005 *мм*, 148—148,5° (в вакууме). Р-р 0,155 *г* XI в 2 *мл* *n*-цимола кипятят 70 час. с 65 *мг* 5%-ного Pd/C (в N_2), прибавляют спирт, фильтруют, упаривают досуха и ацетилируют смесью $(CH_3CO)_2O$-пиридин. Кристаллизация продукта из эфира дает 0,08 *г* XIII с т. пл. 164—165,5°, и 0,015 *г* с т. пл. 152—154°. Обработкой XIII $LiAlH_4$ получают также XIV, т. пл. 145—147°. Проводится сравнение между поведением бензо-(с)-фенантренов и соответствующих хризеновых аналогов.

Ю. С.

6790. 3-окси-9,10-дифенилантрахинон-1,2. Бурдон (L'hydroxy-3 diphényl-9, 10 anthraquinone-1, 2. Bourdon Jean), C. r. Acad. sci., 1954, 238, № 14, 1518—1520 (франц.)

Синтезирован 3-окси-9,10-дифенилантрахинон-1,2 (I), попытки получения которого были описаны ранее (см. РЖХим, 1956, 3864). При действии на 2-оксо-3,9-диокси-9,10-дифенил-2,9-дигидроантрацен кипящего 1%-ного р-ра H_2SO_4 в диоксане образуется в качестве промежуточного продукта 1,3-диокси-2-оксо-9,10-ди-

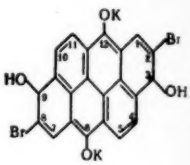
фенил-1,2-дигидроантрацен, который затем с потерей половины молекулы воды превращается в эквимолекулярную смесь 9,10-дифенилантрадиола-2,3 (II) и I, т. пл. 268° (из эф.). I также образуется в небольшом кол-ве при окислении II на воздухе. В твердом состоянии I устойчив, но его спирт. р-р разлагается с выделением в-ва неустановленного строения ($C_{26}H_{21}O_4$), т. пл. ~ 282°; щел. р-р также быстро разлагается. Строение I установлено близостью спектров поглощения I, его метилового эфира (III) и 2-ацетилимина (IV), полученных ранее (см. ссылку выше). Восстановление Zn + + CH_3COOH I дает 9,10-дифенилантрацентриол-1, 2, 3 (V), который не удалось выделить. Но восстановительным ацетилированием (Zn+$(CH_3CO)_2O$+ CH_3COONa) было получено триацетильное производное (VI), т. пл. 215° и 236° (из эф.). При конденсации с *о*-фенилендиамином I дает соответствующий феназин (см. РЖХим 1955, 55084). С фенилгидразином (VII) I дает 2-монофенилгидразон (VIII), т. пл. 317° (из хлф.-эф.), в котором, как показывают спектральные исследования, гидразогруппа находится в положении 2. При дальнейшем действии VII на VIII образуется в-во состава $C_{38}H_{25}ON_3$, т. пл. 311°, которое имеет, вероятно, строение (IX), т. е. VII взаимодействует с карбонилом в положении 3, причем VIII реагирует в кетонной форме. Конденсации с оксогруппой в положении 1 препятствуют пространственные затруднения. Доказательством этому служит отсутствие р-ции VII с III. П. А.



IX

6791. Химия антантрона. Часть II. Реакции перегруппировки и отщепления при действии едкого кали на два дибромантантрона. Брэдли, Уоллер (Chemistry o anthanthrone. Part II. Rearrangement and elimination reactions in the action of potassium hydroxide on two dibromoanthanthrones. Bradley William, Waller Jeffrey), J. Chem. Soc., 1953, Dec., 3783—3786 (англ.)

Бромированием антантрона (I) в олеуме, содержащем J_2, по ранее описанному методу, (FIAT № 1313, т. 2, стр. 89—90) вместо указанного 2,8-дибром-I (II) получен 4,10-дибром-I (III), т. пл. выше 300° (из нитробензола), $\lambda_{\text{макс}}$ (в конц. H_2SO_4) 345, 460 и 745 *мμ* (ε 34400, 13000 и 10700). Для подтверждения строения полученного продукта бромирования I получены: II циклизацией 1,6-дибром-2-нафтиламина (Rule, Smith, J. Chem. Soc., 1937, 1096) и III циклизацией диметилового эфира 4,4′-дибром-1,1′-динафтил-8,8′-дикарбоновой к-ты. II и III устойчивы при кипячении с анилином (12 час.), но реагируют при кипячении с морфолином и при сплавлении с KOH; в последнем случае оба изомера дают в качестве главного продукта один и тот же 3,9-диокси-I (IV). Превращение I и II в IV под действием расплавленных щелочей аналогично образованию резорцина из *п*-бензолдисульфокислоты, *п*-хлор- и *п*-бромфенола в подобных условиях. Механизм р-ции заключается в атаке OH-ионов в 3,9-положения (пара-положения к CO-группам). У II при этом можно ожидать образования промежуточного продукта присоединения (V); отщепление от него KBr и перегруппировка приводит к IV. Кипячением 1 *г* III в 25 *мл* морфолина (6 час.) и разбавлением водой получают 4-10-диморфолино-I, $\lambda_{\text{макс}}$ (в конц. H_2SO_4) 500, 565 и 620 *мμ* (ε 23 800, 12 600 и 18 100). Вносят 10 *г* III в плав 100 *г* KOH и 10 *мл* воды при 170° в течение 15 мин. и сплавляют при 200° (2 часа), добавляют 500 *мл* воды и окисляют продувкой воздуха, осадок отфильтровывают и экстрагируют горячей водой и 1%-ным р-ром KOH, подкислением соединенных экстрактов HCl (к-той) получают 2,4 *г* продукта (VI), содержащего IV. VI метилируют метиловым эфиром *п*-толуолсульфокислоты кипячением в *о*-дихлорбензоле в присутствии K_2CO_3 и получают 3,9-диметокси-I (VII) (очищен перекристаллизацией из *о*-дихлорбензола, а затем возгонкой в вакууме при 350°), $\lambda_{\text{макс}}$ (в конц. H_2SO_4) 340, 380, 451, 475, 570 и 620 *мμ* (ε 31200, 16800, 21700, 33600, 14700 и 20700). Аналогично сплавлением II с KOH и метилированием также получают VII. Кипячением 4 *г* III (24 часа) с р-ром 20 *г* KOH в 400 *мл* амилового спирта выделяют I и оксисоединение, обладающее свойствами 4,10-диокси-I и отличное от IV. Часть I см. РЖХим, 1955, 55091. Е. Л.



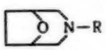
6792. Диамино-и бициклоаминопроизводные *цис*-2,5-*бис*-(оксиметил)-тетрагидрофурана. Коп, Андерсон (Diamines and bicyclic amines derived from *cis*-2,5-bis-(hydroxymethyl)-tetrahydrofuran, Cope Arthur C., Anderson Burton C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 995—998 (англ.)

Продолжено изучение р-ции дитозилата *цис*-2,5-ди-(оксиметил)-тетрагидрофурана (I) с аминами (см. РЖХим, 1955, 51967). Взаимодействием I с $(CH_3)_2NH$ (II) при 150° под давлением получен 2,5-ди-(диметиламиномотил)-тетрагидрофуран (III), наряду с 3-метил-8-окси-3-азабицикло-[3,2,1]-октаном (IV), идентичным полученному непосредственно из I и CH_3NH_2 (V). При небольшом избытке II и проведении р-ции в тетрагидрофуране (VI) единственным продуктом является IV. Аналогично протекает р-ция I с $(C_2H_5)_2NH$ (VII), а также при взаимодействии II с *цис*-2,5-ди-(хлорметил)-тетрагидрофураном (VIII). Предполагается, что промежуточным продуктом при образовании IV является тозилат 2-оксиметил-5-(диметиламинометил)-тетрагидрофурана (IX) и четвертичная соль IV и метилового эфира 4-толуолсульфокислоты. При взаимодействии I с фталимидом-K (X) получается 2,5-ди-(фталимидометил)-тетрагидрофуран (XI), превращающийся при действии N_2H_4 в 2,5-ди-(аминометил)-тетрагидрофуран (XII), дающий при метилировании III.

I R = R′ = $OSO_2C_6H_4CH_3$-4; III R = R′ = $-N(CH_3)_2$; VIII R = R′ = Cl; IX R = $-OSO_2C_6H_4CH_3$-4, R′ = $N(CH_3)_2$; XI R = =R′ = N(CO)$_2$C$_6$H$_4$; XII R = R′ = NH_2; XIV R = R′ = $N(C_2H_5)_2$

В автоклаве при т-ре < 0° к 20 *г* I добавляют 15 *г* II (полученного из 4-$ONC_6H_4N(CH_3)_2$), нагревают 20 час. при 150°, по охлаждении выливают в водн. р-р NaOH, извлекают эфиром и разгонкой выделяют IV, выход 45%, т. кип. 55°/12 *мм*, n_D^{25} 1,4663, d_4^{25} 1,012; пикрат, т. пл. 228,5—220° (разл., из этилацетата); перхлорат, т. пл. 166,6—167,2° (из этилацетата), и III, выход 28%, т. кип. 105°/12 *мм*, n_D^{25} 1,4484, d_4^{25} 0,8243; дипикрат, т. пл. 214—214,7° (из CH_3OH); диодметилат, выход 72%, т. пл. 317,5—318,5° (разл., из CH_3OH). 20 *г* I и 40 *мл* сухого V нагревают 20 час. при 140° и получают IV, выход 61%. 20 *г* I, 46,7 *г* II в VI нагревают 21 час при 150° и получают IV, выход 54%. Из 20 *г* I и 25 *г* VII аналогично описанному выше (165°, 8 час.) получают 3-этил-8-окси-3-азабицикло-[3,2,1]-октан (XIII), выход 37%, т. кип. 93°/43 *мм*, d_D^{25} 1,4630; пикрат, т. пл. 180,7—181,9° (из абс. сп.), и 2,5-ди-(диэтиламинометил)-тетрагидрофуран (XIV), выход 28%, т. кип. 140°/12 *мм*; диодметилат, т. пл) 188—189,5°; дипикрат, т. пл. 129,5—130,5° (из сп.). VIII получают из 2,5-ди-(окси-

метил)-тетрагидрофурана и $SOCl_2$ в пиридине, выход 58%, т. кип. 45°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,4808, d_4^{25} 1,248. 8,7 *г* **VIII** и 25 *мл* **VII** нагревают 15 час. при 165° и получают **XIII**, выход 36%, и **XIV**, выход 20%. 11 *г* **I**, 10 *г* **X** и 50 *мл* диметилформамида нагревают 16 час. при 155—165°, по охлаждении выливают в смесь 100 *мл* $CHCl_3$ и 150 *мл* воды и из органич. слоя выделяют **XI**, выход 45%, т. пл. 228—229,5° (из сп.). Р-р 15,3 *г* **XI** и 5,0 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 100 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа, добавляют по охлаждении 50 *мл* конц. HCl, кипятят 1 час, осадок хлоргидрата **XII** подщелачивают 2 н. NaOH, извлекают эфиром и получают **XII**, выход 35%, т. кип. 56°/0,26 *мм*, n_D^{25} 1,4832; дипикрат, т. пл. 211,5—212,5° (разл., из сп.). Смесь 0,7 *г* **XII**, 87%-ной HCOOH и 3 *г* 37%-ного CH_2O кипятят 24 часа, добавляют 5 *мл* конц. HCl, упаривают в вакууме, подщелачивают остаток 25 *мл* 6 н. NaOH, извлекают эфиром и получают **III**. В. З.



IV R=CH_3
XIII R=C_2H_5

6793. О реакции между фурфуролом и акрилонитрилом в щелочной среде. Трейбс, Профт, Дрекслер (Über die Reaktion zwischen Furfurol und Acrylnitril in alkalischem Medium. Treibs Wilhelm, Profft Elmar, Drechsler Gerhard), J. Prakt. Chem., 1955, 2, № 1-2, 1—30 (нем.)

В р-ции фурфурола (**I**) с $CH_2 = CH - CN$ (**II**) не происходит цианэтилирования (пат. США 2353687), а идет образование амидов *цис*- и *транс*-N-(фурфурилиден-(2))-акриловой к-ты $C_4H_3O - CH = N - COCH = CH_2$ (**III**). Из продуктов р-ции выделены также: β-(монофурфурилиден-(2))-ββ'-дициандиэтиловый эфир (**IV**), т. кип. 191—193° 2 *мм*, n_D^{20} 1,5614 (строение точно не доказано), ββ'-(дифурфурилиден-(2))-ββ'-дициандиэтиловый эфир (**V**), т. кип. 209—210° 0,3 *мм*, т. пл. 85—87° (строение доказано синтезом из ββ'-дициандиэтилового эфира (**VI**) и **I** или этиленциангидрина (**VII**) и **I**). Р-ция идет в присутствии водн. р-ра гидроокиси триметилбензиламмония «тритона Б» (**VIII**) как катализатора. Катализаторами являются также спирт. р-ры CH_3ONa и C_2H_5ONa, но они побочно образуют 2-(фурфурилиден-(2))-3-метоксипропионитрил (**IX**) и 2-(фурфурилиден-(2))-3-этоксипропионитрил (**X**). Начало р-ции **I** с **II** (по 1 молю), сопровождающееся повышением т-ры (Δt), зависит от кол-ва и конц-ии **VIII**. (Приводится график зависимости). После начала р-ции добавление **VIII** эффекта не вызывает. При добавлении **II** к смеси **I** (0,2 моля) и увеличивающихся кол-в **VIII** р-цию вызывают 2,1 *г* 60%-ного **VIII** (приводится график). Добавление 0,06 *г* 30%-ного р-ра **VIII** к **II** (1 моль) также вызывает Δt (приводится график). **VII** образует с 35%-ным р-ром NaOH осадок Na-соли таутомерного амида гидракриловой к-ты (**XI**) (осадок не выпадает с KOH и с **VIII**). Нейтрализация р-ра **XI** разб. H_2SO_4 дает снова **VII**. Действие Na на **VII** вызывает полимеризацию и выделение H_2. Обесцвечивание **VII** на холоду конц. $KMnO_4$ объясняется существованием **VII** в форме $CH_2 = CH\,C(OH) = NH$ (**XII**). Вероятный механизм р-ции **I** с **II**: **II** расщепляется в водно-щел. среде на $(NCCH_2CH_2)_2O$ (**XIII**) и **VII**, дающий с **VIII** $[NH = C(OH)CH_2CH_2]_2O$ (**XIV**) и $HOCH_2CH_2C(OH)=NH$, диссоциирующий в формах: $(HOCH_2CH_2C(OH)=\ddot{N}^-]^- H^+$ (A) и $[HOCH_2CH_2C(=NH)-\ddot{O}:^-]^- H^+$ (B). **I** дает с A $C_4H_3O-CH(OH)N = C(OH)CH_2CH_2OH$, переходящий с отщеплением воды в *цис*-**III**. Р-ция **I** с B через $C_4H_3O-CH(OH)OC(=NH)CH_2CH_2OHC_4H_3O$ и $CHN=COCH_2CH_2OH$ приводит к *транс*-**III**. Отщепляющаяся вода переводит **II** в **VII** с выделением тепла. Механизм подтверждается образованием **III** из **I** и **VII** в присутствии спирт. р-ра C_2H_5ONa. Возможно также образование $(C_4H_3O - CH = NCOCH_2CH_2)_2O$ (**XV**) из **I** и **XIV**. Конденсацией **I** с нормальной формой **VII** образуется $C_4H_3O - CH = C(CH_2OH)CN$, дающий с $CH_2 = CHCN$ **IV**. При конденсации **I** с **XIII** образуются **IV** и **V**. При перегонке продуктов р-ции в вакууме **XV** расщепляется на **III** и $C_4H_3O - CH = NCOCH_2CH_2OH$, также переходящий в **III** с отщеплением воды. Щел. гидролиз **III** дает пирослизевую к-ту (**XVI**), $CH_2 = CHCOOH$ (**XVII**) и NH_3. **III** не восстанавливается по Меервейну — Понндорфу; Na в абс. эфир. р-ре вызывает не выделение H_2, а полимеризацию **III**. При хранении и повторной перегонке *цис*-**III** переходит в *транс*-**III**. Р-ция **I** с **VIII** дает в малом кол-ве «тритон Б»-соль **XVI** и фуриловый спирт (**XVIII**. **III** реагирует с соединениями, обладающими подвижным атомом H, по схеме: $III + HR \rightarrow I + RCH_2CH_2CN \rightarrow C_4H_3O - CH=C(CN)CH_2R + H_2O$ ($R = -S-C_6H_4-CH_3$-*n*; R=N-пиперидино). Нитрованием **III** получен 2-(5-нитрофурфурилиден-2)-пропионитрил-3-нитрат (**XIX**), омыление его спирт. HCl приводит к 2-(5-нитрофурфурилиден-2)-3-хлорпропионитрилу (**XX**). При действии спирт. HCl на **III** получен 2-(фурфурилиден-2)-3-хлорпропионитрил (**XXI**). При бромировании **III** получают 2-(5-бромфурфурилиден-2)-3-бромпропионитрил (**XXII**). Гидрирование **III** в кипящей CH_3COOH привело к 2-(фурфурилиден-2)-3-ацетоксипропионитрилу (**XXIII**). 1 *л* CH_3OH насыщают на холоду $(CH_3)_3N$ и при перемешивании прибавляют по каплям вычисленные кол-ва $C_6H_5CH_2Cl$ и 45,4%-ного р-ра KOH в CH_3OH. Фильтрат разлагают водой, сушат под вакуумом при 50—60° и получают 58,5%-ный р-р **VIII**, выход 91%. 0,4 моля **I** смешивают с 2 *мл* 50%-ного р-ра **VIII** и прибавляют 1,2 моля **II**, нагревают (45 час., ~100°), добавляют 1,5 *мл* лед. CH_3COOH и перегонкой в вакууме получают *транс*-**III**, выход 32,8%, т. кип. 127—128°/0,4 *мм*, т. пл. 33—34°, $n_D^{22,5}$ 1,5882. К 3840 *г* **I** медленно прибавляют 250 *г* 58,5%-ного р-ра **VIII**, затем при 25—30° добавляют (2 часа) 1060 *г* **II**, перемешивают 3 часа и оставляют на 12 час., добавляют 55 *мл* лед. CH_3COOH и выделяют *транс*-**III**, выход 20,7%, и *цис*-**III**, выход 12,3%, т. кип. 139—140°/0,45 *мм*. К смеси 0,4 моля **I** и 0,4 моля **II** при 0° добавляют 4 *мл* 51,6%-ного р-ра **VIII**, (бурная р-ция), нагревают 24 часа при 100°, смешивают с эфиром, нейтрализуют разб. H_2SO_4. Разгонкой выделяют **III**, **IV** и **V**. Смесь 38,4 *г* **I**, 2,5 *г* 58,5%-ного **VIII** и 42,4 *г* **II** нагревают (4 часа, 130—140°) в запаянной трубке и выделяют 14,1 *г* **III** и 6,9 *г* вышекипящих продуктов. Смесь 22 *г* **VI**, 0,4 моля **I** и 9 *мл* 20%-ного спирт. р-ра C_2H_5ONa оставляют на 5 дней, перемешивают 20 час. при 30—50°, выливают в воду и экстрагируют эфиром 2 *г* **V**, т. кип. 193—196°/0,16 *мм*, 209—210°/0,3 *мм*, т. пл. 85—87°. Смесь 0,5 моля **I**, 35,5 *г* **VII**, 30 *мл* абс. CH_3OH и 25 *мл* 20%-ного р-ра CH_3ONa в CH_3OH кипятят 6 час., выливают в воду и экстрагируют эфиром 6,3 *г* *транс*-**III**, 5,2 *г* *цис*-**III** и 21,9 *г* **IX**, т. кип. 131—131,5°/8 *мм*, n_D^{20} 1,5560. Аналогично из 9,6 *г* **I**, 7,1 *г* **VII**, 21 *мл* C_2H_5OH и 5 *мл* 20%-ного р-ра C_2H_5ONa в C_2H_5OH получают **X**, выход 18,6%, т. кип. 135—136°/7,5 *мм*. К смеси 0,2 моля *n*-тиокрезола с 5 *г* 60%-ного водн. **VIII** через 30 мин. добавляют 0,2 моля **III**, кипятят 65 час., добавляют 120 *мл* C_6H_6, промывают 5%-ным р-ром NaOH. Из фракции с т. кип. 167—172°/0,6 *мм* выпадают кристаллы (0,9 *г*) 2-(фурфурилиден-2)-3-*n*-тиокрезилпропионитрила, т. пл. 43—45°, разлагается на свету. 0,2 моля пиперидина (**XXIV**) смешивают с 0,85 *мл*. лед. CH_3COOH

и 0,1 моля III, охлаждением поддерживают т-ру 4 часа при 35°, кипятят 20 час., отгоняют XXIV и остаток выливают в 150 мл воды, подкисляют, экстрагируют III, подщелачивают водн. часть и экстрагируют 2-(фурфурилиден-2)-3-пиперидинопропионитрил (XXV), выход 7,8%, т. кип. 110—111°/0,3 мм, т. пл. 51°. Строение XXV доказано синтезом из 3-пиперидинопропионитрила (XXVI) и I. Смесь 9,0 г I, 13,0 г XXVI, 27 мл абс. спирта, 5 мл 20%-ного спирт. р-ра C_2H_5ONa кипятят 9 час., нейтрализуют разб. HCl и экстрагируют XXV, выход 27,7%, т. кип. 132—134°/1,2 мм, т. пл. 49—51,5°. К смеси 500 мл $(CH_3CO)_2O$ и 162 г HNO_3 (d 1,51), приготовленной при —10°, добавляют 2,4 г PCl_3 и прибавляют (3 часа, —10°) 75 г III, оставляют на 12 час. при 0° и отделяют два изомера XIX, т. пл. 104—105° и 88—89° (из CH_3OH), общий выход 45,7%. 3,6 г XIX с т. пл. 104—105° в 100 мл абс. спирта нагревают до кипения, пропускают 8 час. HCl (газ) и отфильтровывают XX, выход 69%, т. пл. 124° (из сп.). Смесь 100 мл спирта и 0,8 мл воды насыщают HCl (газом), нагревают до 45°, добавляют 30 г III, кипятят 15 мин., охлаждают до 0°, насыщают HCl (газом), оставляют на 12 час. при 0°, отгоняют HCl и спирт, экстрагируют эфиром XXI, выход 35%, т. кип. 88—90°/0,45 мм, т. пл. 47—48°; разъедает кожу, слезоточив. К р-ру 0,1 моля III в 50 мл $CHCl_3$ прибавляют по каплям 0,5 моля Br_2 в 100 мл $CHCl_3$ и отгоняют в вакууме $CHCl_3$. Остаток кипятят с бензином и выделяют XXII, выход 28%, т. пл. 90,5—91° (из бзн.). Из маточного р-ра выделяют изомер, т. пл. 65—67°. К 0,1357 г окиси Pt в 25 мл лед. CH_3COOH добавляют 0,1 моля III и 14,5 часа при кипении пропускают H_2, отгоняют 4,5 г XXIII, т. кип. 101,5—102°/0,25 мм, n_D^{20} 1,5535. Л. К.

6794. Получение некоторых иодидов триалкил-[3-(2-фурил)-пропил]-аммония. Алаупович, Зейверт (Darstellung einiger Trialkyl-[3-(2-furyl)-propyl]-ammoniumjodide. Alaupovic P., Seiwerth R.), Arhiv kemiju, 1955, **27**, № 1, 21—23 (нем.)

Взаимодействием 3-(2-фурил)-пропилхлорида (I) с $NH(CH_3)_2$ (в бомбе 120°, 12 час.) получен диметил-[3-(2-фурил)-пропил]-амин (II), выход 62%, т. кип. 79—81°/10 мм, пикрат, т. пл. 131,5—132,5°. Аналогично I с $NH(C_2H_5)_2$ дает диэтил-[3-(2-фурил)-пропил]-амин (III), выход 70%, т. кип. 99—102°/10 мм, оксалат, т. пл. 82,5—84°. Кипячением I и II с CH_3J и C_2H_5J в спирт. р-ре получены соли общей ф-лы (α-C_4H_4O) — $CH_2CH_2CH_2NRR'J$ (III), где α-C_4H_4O=α-фурил (приведены R, R', выход в %, т. пл. в °C): CH_3, CH_3, 94,8, 177—178; CH_3, C_2H_5, 92,2, 129—130; C_2H_5, CH_3, 98,5, 117—120; C_2H_5, C_2H_5 81,122). Представляет интерес изучение парасимпатомиметрич. свойств III. В. С.

6795. Об арилиден-α-ацетилкумаронах. Полоновский, Пессон, Полманс (Sur les arylidènes α-acétylcoumarones. Polonovski Michel, Pesson Marcel, Polmanss Gilbert) Bull. Soc. chim. France, 1953, № 2, 200—203 (франц.)

Изучены условия конденсации α-ацетилкумарона (I) с ароматич. альдегидами в присутствии пиперидина (II), HCl (к-ты), NaOH. Установлено, что с II и HCl (к-та) получается моноарилиденовое производное I, с NaOH образуются как монобензилиден-ди-I, так и диарилиден-три-I. К смеси 9,6 г I, 6,6 г C_6H_5CHO, 35 мл спирта (98°) прибавляют 30 капель II, нагревают 8 час.; выход бензилиден-I 8,5 г, т. пл. 114—115° (из сп.); т. пл. фенилгидразона 166—167°. Аналогично получены: α-фурилиден-I, т. пл. 117°, п-метоксибензилиден-I, т. пл. 126°, о-метоксибензилиден-I, т. пл. 113—114°, м-оксибензилиден-I, т. пл. 171°, 2-метокси-5-бромбензилиден-I, пл. 143—144°. 10,4 г ванилина, 10,4 г I, 20 мл спирта, 8 мл конц. HCl нагревают 2 часа; выход 4-окси-3-метоксибензилиден-I 11,4 г, т. пл. 170° (из сп.). К р-ру 3,2 г I и 2,6 г коричного альдегида в 8 мл спирта медленно прибавляют 6 капель 10%-ного р-ра NaOH (т-ра не выше 30°). После стояния ~ 12 час. при ~ 20° получен циннамилиден-I, выход 4,05—4,65 г, т. пл. 112—113° (из сп.). В тех же условиях получают фурилиден-I. К р-ру 1,6 г I и 1,6 г C_6H_5CHO в 5 мл спирта по капле в минуту прибавляют 10 капель 10%-ного р-ра NaOH. Фракционной кристаллизацией из спирта, затем из CH_3COOH получают бензилиден-I и бензилиден-ди-I, т. пл. 172° (из CH_3COOH). К р-ру 1,6 г I и 1,1 г C_6H_5CHO в 7 мл спирта прибавляют 10 капель 50%-ного р-ра NaOH, т-ра поднимается до 48°, выделяется масло, которое закристаллизовывается; т. пл. дибензилиден-три-I 256°. Е. А.

6796. Антибактериальные свойства пиронов. 1. Синтез дегидрацетовой кислоты в жидкой фазе. Мияки, Ямагиси (抗菌性ピロン誘導體に關する研究. 第1報. デヒドロ酢酸の合成研究. (液相法). 宮木高明, 山岸三郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 9, 982—985 (япон.; резюме англ.)

При жидкофазной конденсации ацетоуксусного эфира в присутствии Ag_2O, BaO и MgO достигаются такие же хорошие выходы дегидрацетовой к-ты (I), как с обычным катализатором $NaHCO_3$; образующаяся I подвергается при т-ре > 190° пиролитическому разложению, особенно с $NaHCO_3$; выше 190° выход I, считая на израсходованный эфир, повышается, хотя возрастает и возврат эфира; эта тенденция наблюдается и с MgO. При каталитич. применении ионообменных смол, напр., Diaion K., Diaion A. и амберлита IR-120 р-ция проходит в более мягких условиях и дает 50%-ный выход. Другие катализаторы дают большое кол-во смолообразного остатка.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11402g. K. Kitsuta

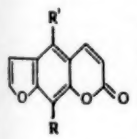
6797. Синтезы в ряду бензопиронов. Часть LIII. О частичном деметилировании производных изофлавона. Дхар, Нарасимхачари, Сешадри (Synthetic experiments in the benzopyrone series: Part LIII — Studies in partial demethylation of isoflavone derivatives. Dhar M. L, Narasimhachari N., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955 (B — C), **14**, 73—75 (англ.)

Описан синтез резо-оробола (7,3',4'-триоксиизофлавона) (I), резо-сантала (7-метокси-3',4'-диоксиизофлавона) (II) и некоторых их производных. Изофлавоновая циклизация 2-окси-4,3', 4'-триоксифенилбензилкетона (III) (получен из 2,4-диокси-3',4'-диметоксифенилбензилкетона (IV) и $HCOOC_2H_5$ (V) приводит к 7,3', 4'-триметоксиизофлавону (VI). Деметилированием IV при помощи HJ в жестких условиях синтезирован I; в более мягких условиях — II. Непосредственной конденсацией V и IV получен 7-окси-3',4'-диметоксиизофлавон (VII). Показано, что CH_3O-группа в боковом фенильном кольце изофлавонов может быть деметилирована не только при действии HJ, но и при действии $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$. Так, изоформононетин (7-метокси-4'-оксиизофлавон) (VIII), II и сантал (7-метокси-5, 3',4'-триоксиизофлавон) (IX) могут быть получены указанным путем из соответствующих ди-, три- и тетраметоксиизофлавонов, что отличает поведение производных изофлавонов от флавонов. 5-оксиизофлавоны могут быть получены из метоксисоединений при помощи $AlCl_3$ или HCl (к-ты), последняя дает лучшие выходы и большую степень чистоты. Эфир. р-р 10 г резорцина, 16 г 3,4-диметоксибензилнитрила и 2 г $ZnCl_2$ насыщают сухим HCl (4 часа), оставляют при 0° на 12 час., отделяют хлоргидрат кетимина; водн. р-р его нагревают (1 час, ~ 100°) и отделяют при охлаждении IV, выход

15,5 *г*, т. пл. 177—178° (из разб. сп.). 8 *г* **IV** в ацетоне метилируют (3 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ 8 *г* K_2CO_3, 6 час.) и выделяют **III**, выход 5,8 *г*, т. пл. 116—117° (из сп.). К р-ру 2 *г* **III** в 15 *мл* **V** добавляют при 0° 1 *г* Na, оставляют при охлаждении на 48 час., добавляют лед, отгоняют в вакууме избыток **V**, остаток подкисляют и отделяют **VI**, выход 1,5 *г*, т. пл. 164—165° (из сп.). К 0,5 *г* **VI** в 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют при охлаждении 10 *мл* HJ, р-р нагревают 2 часа при 140°, охлаждают, выливают в H_2SO_3, отделяют осадок, ацетилируют его, ацетат (т. пл. 175—177°, из этилацетата) кипятят с р-ром HCl (к-ты) в спирте (1 : 1) и выделяют дигидрат **I**, выход 0,4 *г*, т. пл. 252° (разл., из этилацетата). К р-ру 0,5 *г* **VI** в 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют 10 *мл* HJ, нагревают 0,5 часа при 120°, охлаждают, добавляют р-р $NaHSO_3$ и отделяют осадок, настаивают его с 10%-ным р-ром Na_2CO_3 и отделяют **II**, т. пл. 198—199° (из сп.), ацетат **II**, т. пл. 167—169° (из этилацетата). 2 *г* **IV** конденсируют с **V**, полученный **VII** очищают через ацетат (т. пл. 162—163° из этилацетата), т. пл. моногидрата **VII** 252—253° (из этилацетата). К р-ру 0,5 *г* **VI** в 6 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавляют 1 *г* $AlCl_3$, нагревают (2 часа, ~ 100°), тщательно промывают петр. эфиром, остаток (0,3 *г*) после разложения комплекса и удаления $C_6H_5NO_2$ перегонкой с паром очищают через ацетат и выделяют **II**. Таким же методом из 7,4′-диметоксиизофлавона был получен **VIII**, т. пл. 218—220° (из сп.); из 5,7,3′,4′-тетраметоксиизофлавона (**X**) был получен **IX**, выделенный в виде ацетата, т. пл. 168—169° (из сп.). 0,5 *г* **X** кипятят 20 мин. с 10 *мл* конц. HCl, разбавляют водой и отделяют 5-окси-7,3′,4′-триметоксиизофлавон, выход 0,4 *г*, т. пл. 151—152° (из сп.), ацетат, т. пл. 155—156° (из сп.). Аналогично, из 0,5 *г* 5,7-диметоксиизофлавона получают 0,4 *г* 5-окси-7-метоксиизофлавона, т. пл. 140—141° (из этилацетата); из 0,5 *г* триметилового эфира генистеина получают 0,4 *г* диметилового эфира, т. пл. 140—142° (из сп.). Часть LII см. РЖХим, 1956, 986. И. Л.

6798. Фурохромоны и фурокумарины. X. О строении прангенина. III Ёнберг, Азиз (Furo-chromones and-coumarins (X): on the constitution of prangenin. Schönberg Alexander, Aziz Gamil), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2563—2564 (англ.)

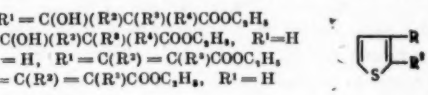
Для установления структуры прангенина (**I**) (см. РЖХим, 1953, 8563) получены *втор*-бутиловый (**II**) (т. пл. 62°) и изобутиловый (**III**) (т. пл. 59°) эфиры ксантотоксола (**IV**) алкилированием **IV** соответствующими бутилиодидами в присутствии K_2CO_3. **I** (т. пл. 97°) не идентичен ни с **II**, ни с **III**, ни с *н*-бутиловым эфиром **IV**, но может быть *трет*-бутиловым эфиром **IV**, который не удалось получить алкилированием **IV** *трет*-бутилиодидом. **II** и **III** при действии MgJ_2 при 160—170° превращены обратно в **IV**, что подтверждает их строение. Аналогично бергантен (**V**) превращен в бергантол (**VI**). В. С.



II R = *втор*-C_4H_9, R′ = H
III R = *изо*-C_4H_9, R′ = H
IV R = OH, R′ = H
V R = H, R′ = OCH_3
VI R = H, R′ = OH

6799. Карбонильные производные тиофена. I. Реакция Реформатского с α-бромэфирами. III ю ц, Х а у ф ф (Carbonyl derivatives of thiophene. I. The Reformatsky reaction with α-bromoesters. Schuetz Robert D., Houff Wm. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1836—1838 (англ.)

Исследована р-ция Реформатского тиофенальдегида-2, 2-ацетил-(**I**), 2-пропионил- и 2-бутирилтиофена, тиофенальдегида-3 и 3-ацетилтиофена с этиловыми эфирами бромуксусной (**II**), α-бромпропионовой и α-бромизомасляной к-т с тем, чтобы установить связь между выходами, с одной стороны, и влиянием природы р-рителя, стерич. факторов и индуктивных эффектов, с другой. В типичном опыте к 0,1 моля **I**, 0,1 **II** и 100 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют 0,1 моля Zn-пыли и затравку J_2 нагревают до начала р-ции, затем, если нужно, охлаждают льдом. После окончания р-ции кипятят 1 час., разлагают смесь 75 *мл* 10%-ной H_2SO_4, извлекают эфиром и перегоняют. Получают этиловый эфир β-(2-тиенил)-β-оксимасляной к-ты (**IIa**), выход 66%, (в диоксане выход 42%), т. кип. 93—94°/0,2 *мм*, n_D^{25} 1,5084, возврат **I** 16% (вследствие разложения Zn-органич. соединения енольной формой **I**). Аналогично получены следующие **II** (перечислены: R, R^2, R^3, R^4 выход в %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, возврат исходных в-в в %): H, H, H, H, 62, 113—114/0,2, 1,5220, 8; H, H, H, CH_3, 57, 108—110/0,5, 1,5129, 6; H, H, CH_3, CH_3, 64, 113—114/0,1, 1,5112, 9; H, CH_3, H, CH 63 (53 в диоксане), 102—103/0,1, 1,5122, 17; H, CH_2 CH_3, CH_3, 15, 100—101/0,1, 1,5534, 56; H, C_2H_5, H, H, 65 (43 в диоксане), 95—96/0,2, 1,5105, 15; H, C_2H_5, H, CH_3, 62 (55 в диоксане), 103—104/0,1, 1,5018, 13; H,



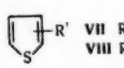
II R′ = C(OH)(R²)C(R³)(R⁴)COOC₂H₅
III R = C(OH)(R²)C(R³)(R⁴)COOC₂H₅, R′ = H
IV R = H, R′ = C(R²) = C(R³)COOC₂H₅
V R = C(R²) = C(R³)COOC₂H₅, R′ = H

н-C_3H_7, H, H, 58 (43 в диоксане), 97—98/0,2, 1,5048, 16; H, *н*-C_3H_7, H, CH_3 54 (46 в диоксане), 112—113/0,1, 1,4970, 14; CH_3, CH_3, H, H, 25, 114—116/0,5, 1,5137, 48; CH_3, CH_3, H, CH_3, 20, 117—118/0,2, 1,5038, 57. Также получены следующие (**III**) (перечислены R^2, R^3, R^4, выход в %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, возврат карбонильного соединения в %): H, H, H, 65, 114—116/0,5, 1,5202, 9; H, H, CH_3, 58, 114—115/0,5, 1,5110, 5; H, CH_3, CH_3, 63, 116—118/0,5, 1,5098, 7; CH_3, H, H, 68, 93—94/0,1, 1,5067, 14; CH_3, H, CH_3, 56, 104—106/0,5, 1,5114, 22; CH_3, CH_3, CH_3, 26, 105—107/0,5, 1,5521, 56. К 5 *г* **II** или **III** прибавляют 50 *мл* 6%-ного р-ра щавелевой к-ты, смесь кипятят 8 час. и этиловые эфиры β-тиенилакриловой к-ты (**IV** и **V**) извлекают эфиром. Получены **IV** (перечислены R^2, R^3 т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}): H, H, 115—116/1, 1,5588; H, CH_2, 109—110/0,5, 1,5769; CH_3, H, 104—106/1, 1,5588; CH_3, CH_3, 110—112/3, 1,5263; C_2H_5, H, 116—117/1, 1,5529; C_2H_5, CH_3, 111—112/1, 1,5448; *н*-C_3H_7, H, 117—119/1, 1,5501; *н*-C_3H_7, CH_3, 114—115/1, 1,5422; Получены следующие **V**: H, H, 114—115/1, 1,5562; H, CH_3, 112—113/1, 1,5760; CH_3, H, 99—100/1, 1,5571; CH_3, CH_3, 103—105/1,5, 1,5248. Е. К.

6800. Карбонильные производные тиофена. II. Реакция Реформатского с бромпроизводными, отличными от α-бромэфиров. III ю ц, Х а у ф ф (Carbonyl derivatives of thiophene. II. The Reformatsky reaction with bromine compounds other than α-bromoesters Schuetz Robert D., Houff Wm. H.) J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1839—1841 (англ.)

Изучена р-ция Реформатского карбонильных производных тиофена (см. сообщение I, реф. 6799) с этиловым эфиром γ-бромкротоновой к-ты (**I**) аллилбромидом (**II**) и пропаргилбромидом (**III**). Образующиеся при взаимодействии **I** с тиенилкетонами оксисоединения в чистом виде не выделены. Эти продукты были подвергнуты дегидратации и охарактеризованы в виде соответствующих диеновых эфиров. При взаимодействии тиофенальдегида-2 (**IV**) и -3 с **I** образуются два изомерных оксисоединения, одно из которых представляет собой продукт перегруппировки, содержащей винильную группу в α-положении: $BrZnCH_2CH{=}CHCOOC_2H_5 \rightleftarrows \rightleftarrows BrZn^+ + CH_2{=}CHC^-HCOOC_2H_5 + RCHO \rightarrow RC(-O^-) \times \times HCH(CH{=}CH_2)COOC_2H_5$. Этот α-виниловый эфир

быстро присоединяет Br_2; при действии O_3 образует HCHO. Небольшое кол-во α-винилового изомера образуется при р-ции 2-ацетилтиофена (VI) с I. При взаимодействии карбонильных производных тиофена с II гладко образуются 4-оксиалкены. VI, 2-пропионил- и 2-*н*-бутирилтиофены с III не реагируют. IV, I и Zn-пыль (по 0,1 моля) в 100 *мл* абс. C_6H_6 (затравка J_2) нагревают до начала р-ции, затем, если нужно, охлаждают льдом и после окончания р-ции нагревают 0,5 часа, гидролизуют 75 *мл* охлажд. 10%-ной H_2SO_4, экстрагируют эфиром и выделяют этиловый эфир α-винил-β-окси-β-(2-тиенил)-пропионовой к-ты, выход 28%, т. кип. 132—134°/1 *мм*, n_D^{25} 1,5270, и этил-5-(2-тиенил)-5-окси-2-пентеноат, выход 16%, т. кип. 160—161°/1 *мм*, n_D^{25} 1,5573, возврат IV 1,2 *г*. Аналогично при взаимодействии V, Zn и I (по 0,05 моля) в 50 *мл* абс. C_6H_6 получают этиловый эфир α-винил-β-окси-β-(3-тиенил)-пропионовой к-ты, выход 29%, т. кип. 134—135°/1 *мм*, n_D^{25} 1,5255, и этил-5-(3-тиенил)-5 окси-2-пентеноат, выход 17%, т. кип. 158—160°/1 *мм*, n_D^{25} 1,5555. Из IV, I и Zn (по 0,1 моля) в 100 *мл* абс. C_6H_6, как описано выше, выделяют этил-α-винил-β-окси-β-(2-тиенил)-*н*-бутират, выход 7%, т. кип. 107—108°/1 *мм*, n_D^{25} 1,4959 и фракцию с т. кип, 155—156°/1 *мм*; ее кипятят 8 час. с 6%-ным р-ром $(COOH)_2$, получают этил-5-тиенил-5-метил-2,4-гексадиеноат (в оригинале ошибка: 5-окси. *Прим. ред.*), выход 26%, т. кип. 147—148,5°/1 *мм*. Аналогично синтезируют следующие диеновые эфиры (VII) (перечислены R, положение R в кольце, выход в %, т. кип. °С/1 *мм*): H, 2, —, 148—149; C_2H_5, 2, 25, 149—150; *н*-C_3H_7, 2, 32, 162—164; H, 3, —, 149—151; CH_3, 2 (3-CH_3), 20, 164—165. Р-цию между IV, II и Zn (по 0,1 моля) в 50 *мл* абс. C_6H_6 и 50 *мл* безводн. тетрагидрофурана проводят как описано выше. Смесь разлагают 100 *мл* охлажд. 30%-ной CH_3COOH, выделяют 4-(2-тиенил)-4-оксибутен-1, выход 78%, т. кип. 89—90,5°/1 *мм*, n_D^{25} 1,5439. Аналогично синтезированы следующие оксиалкены (VIII) (перечислены R, положение R в кольце, выход в %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}): CH_3, 2, 70, 82—84/2, 1,5512; C_2H_5, 2, 72,5, 94—96/1,5, 1,5260; *н*-C_3H_7,2, 73, 94—95/0,5, 1,5205; H, 3, 80, 90—91/1, 1,5422; CH_3, 3, 72, 80—81/1, 1,5498; CH_3, 2 (3-CH_3), 70, 97—98,5/0,5, 1,5340. Из IV, III, и Zn (по 0,1 моля) в 50 *мл* абс. C_6H_6 и 50 *мл* тетрагидрофурана получают 1-(2-тиенил)-3-бутин-1-ол, выход 60%, т. кип. 84—85°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,5220. Е. К.



VII R'=C(R)=CHCH=CHCOOC$_2$H$_5$
VIII R'=C(OH)(R)CH$_2$CH=CH$_2$

6801. Производные тиофена с вероятным терапевтическим действием. Часть IV. Тиофеновые аналоги тиосемикарбазона *п*-ацетамидобензальдегида и сульфаниламида. Саймерман-Крейг, Уиллис (Potential thiophen chemotherapeutics. Part IV. The thiophen analogues of *p*-acetamidobenzaldehyde thiosemicarbazone and sulphanilamide. Cymerman-Craig J., Willis D.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1071—1075 (англ.)

Для определения туберкулостатич. свойств синтезирован 2-ацетамидо-5-формилтиофен (I) из 2-ацетамидотиофена (II) и из 2-формил-5-нитротиофена диацетата (III). Тиосемикарбазон I активен in vitro против *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv в конц-ии 1/512000 *M* в присутствии или отсутствие 10%-ной сыворотки. 2-фталимидотиофен (IV) был превращен в 5-фталимидотиофенсульфонамид-2 (V). Попытки гидролиза V приводят к разрушению тиофенового кольца, в то время как его аналог 4-фталимидобензолсульфонамид (VI) гидролизуется нормально. 28 *г* метил-2-тиенилкетоксима в 300 *мл* абс. эфира обрабатывают (15 мин.) 42 *г* PCl_5 при охлаждении льдом; через 30 мин. прибавляют при т-ре $< 20°$ по каплям 50 *мл* воды и при сильном охлаждении р-р NaOH до pH 5—6, экстрагируют эфиром и хроматографируют р-р в C_6H_6 на Al_2O_3, выход II 55%, т. пл. 160° (из бзл.-хлф.). 14,5 *г* $POCl_3$ прибавляют по каплям к р-ру 10 *г* II и 11,5 *г* N-метилформанилида в 25 *мл* диметилформамида при $< 10°$; через 1 час. осадок растирают с C_6H_6 и промывают р-ром CH_3COONa, выход I 74,5%, т. пл. 181—182° (из этилацетата); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 307—308° (разл.; из нитробензола), оксим (моногидрат), т. пл. 216° (разл.; из воды), семикарбазон, т. пл. 260,5—261° (из водн. сп.), тиосемикарбазон, т. пл. 237° (из CH_3OH). Р-р 12,6 *г* III (Patrick, Emerson, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1356) (выход III 78% при применении катализатора — безводн. $ZnCl_2$) в 50 *мл* CH_3COOH и 7,5 *г* $(CH_3CO)_2O$ восстанавливают при 50—60° 16,4 *г* Fe (пудра), затем прибавляют 30 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 2 часа при 50—60° нейтрализуют $NaHCO_3$ и выделяют после гидролиза разб. HCl 2,4-динитрофенилгидразон III, выход 32% К 2 *г* II в 120 *мл* тетрахлорэтана при 5° прибавляют 2,4 *г* SO_2Cl_2 в 20 *мл* того же р-рителя, через 2 часа получают 2-ацетамидо-5-хлортиофен, кристаллизуют из $CHCl_3$-петр. эфира и хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3, выход 70%, т. пл. 179°. 10,8 *г* 2-тиениламмонийхлорстанната встряхивают 30 сек. при 40° под N_2 с 50 *мл* NaOH (40 *г* в 100 *мл*), экстрагируют C_6H_6, центрифугируют при 3000 об/мин., органич. слой промывают насыщ. р-ром NaCl под N_2 и вливают в суспензию 6 *г* фталевого ангидрида (VII) в 10 *мл* C_6H_6 и держат под N_2 45 мин.; испаряют в течение 30 мин., экстрагируют р-ром $NaHCO_3$ и подкисляют до pH 1; получают N-2-тиенилполуамидфталевой к-ты (VIII), выход 5—20%. 0,6 *г* VIII нагревают 45 мин. при 170°/10 *мм* над P_2O_5, получают IV, выход 80%, т. пл. 198°. Замена C_6H_6 на ксилол при получении VIII приводит к IV, выход 11%. Р-р 60 *г* 2-нитротиофена (IX) и 76 *г* VII в 300 *мл* CH_3COOH и 80 *мл* воды обрабатывают (2 часа, 50—60°) 100 *г* Fe (пудра); еще через 2,5 часа смесь выливают в 1,5 *л* ледяной воды и подкисляют HCl до pH 3; хроматографируют осадок в C_6H_6 на Al_2O_3, выход IV 20%. Суспензию 2,58 *г* IX в 50 *мл* 10 н. HCl при 50° обрабатывают 6 *г* Fe (пудра) в течение 30 мин.; к фильтрату при 0° добавляют 4,1 *г* фталоилхлорида в избытке пиридина и через 15 мин. выделяют IV, выход 20%. 2,29 *г* IV прибавляют (25 мин., —5°) к 9,4 *г* перегнанной хлорсульфоновой к-ты, через 30 мин. нагревают (45 мин. при 25°), прибавляют $CHCl_3$ и выливают на лед, получают 5-фталимидотиофенсульфонилхлорид-2 (X), выход 55%, т. пл. 176,5° (разл., из хлф.-петр. эф.). 0,7 *г* X в 30 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают сухим NH_3, выпадает V, выход 79%, т. пл. 261° (разл.; из $C_6H_5NO_2$ или пиридина). VI приготовлен кипячением 5 час. 17,2 *г* сульфаниламида с 25 *г* VII в 250 *мл* CH_3COOH, выпариванием в вакууме, разбавлением водой и циклизацией полученного 4-*о*-карбоксибензоиламинобензолсульфонамида кипячением (3 часа) с 200 *мл* $C_6H_5NO_2$; выход 95%, температура плавления 322—323°. Часть III см. РЖХим, 1955, 7466. П. С.

6802. Разделение на оптические антиподы α-фенилгидрокоричной и 2-тенил-2-тиенилуксусной кислот. Петтерссон (Optical resolution of α-phenylhydrocinnamic acid and 2-thenyl-2-thienylacetic acid. Pettersson Kurt), Arkiv kemi, 1954, **7**, № 4, 339—346 (англ.)

В связи с изучением оптически активных 2-тиофензамещ. уксусных к-т (Fredga A., Pettersson K., Acta

chem. scand, 1950, 4, 1306) α-фенилгидрокоричная (бензилфенилуксусная) к-та (I) и 2-тенил-2-тиенилуксусная к-та (2-C_4H_3S—CH_2)(2-C_4H_3S)CHCOOH (II) разделены на оптич. антиподы. Чистая (—)-I получена перекристаллизацией из ацетона соли I и *l*-эфедрина (III), оказавшегося наиболее подходящим для данной цели среди 12 испытанных органич. оснований. После разложения соли (—)-I и III 2 н. H_2SO_4 эфиром экстрагировали свободную (—)-I, выход 1,4 *г*, т. пл. 82,5—84° (из бзн., т. кип. 60—80°), $[\alpha]_D^{25}$ —134,3° (ацетон), —122,7° (сп.), —133,8° (бзл.), —127,3° (CH_3COOH), —104,3° (вода). Из маточного р-ра выделили I с $[\alpha]_D^{25}$ + 75° (сп.), синтезировали ее соль с (—)-α-фенилэтиламином и перекристаллизацией из смеси спирта, ацетона и воды получили 1,9 *г* соли (+)-I, а из нее свободную (+)-I. Перекристаллизацией соли II и III из C_6H_6 получили (—) II, т. пл. 79—81° (из бзн., т. кип. 60—80°), $[\alpha]_D^{25}$ — 95,9° (ацетон), — 82,4° (сп.), — 81,2° (бзл.), — 86,1° (CH_3COOH), — 64,4° (вода). Выделение свободной (+)-II осуществимо с помощью малодоступного α-эфедрина (Nagai W. H., Kanao S., Liebigs Ann. Chem., 1929, **470**, 157). Из испытанных автором оснований наилучшим был хинин, терявший способность дальнейшего разделения при $[\alpha]_D^{25}$ + 70° (ацетон). При определении уд. вращения в воде, в отличие от обычной методики, готовили р-р 50—90 *мг* в-ва в 2,0 *мл* спирта, нейтрализовали NaOH и разбавляли водой до 10,01 *мл*. Полученные оптически активные в-ва оказались устойчивыми при нагревании (90—100°, ½ часа). Построены диаграммы плавкости систем: (+)-I и (—)-I, (+)-II и (—)-II, (+)-I и (—)-II, (—)-I и (—)-II. Показано, что существуют три оптически неактивные I с т. пл. 96, 89 и 81°, являющиеся, повидимому, истинными рацематами. Неактивная II с т. пл. 94,5—96° скорее псевдорацемат. Несмотря на указания (РЖХим, 1954, 48061; Frodga A., Palm O., Arkiv kemi. mineral. geol., 1949, **26A**, № 26), что фенильная и 2-тиенильная группы удовлетворяют требованиям образования квазирацематов (Matell M., Mikrochem. ver. microchim. acta, 1951, **38**, 532), оптически активные I и II таковых не образуют. Результаты термич. анализа находятся в согласии с данными рентгеновского анализа. Е. З.

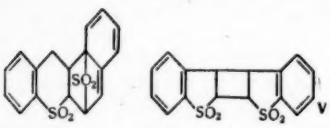
6803. Многоядерные тиофены. Сообщение IV. Тиофено-2′,3′-3,4-тиофен; третий бициклический тиофен. Данн, Диммлинг (Thiopheno-2′,3′3,4-thiophen, ein drittes Thiophthen (Mehrkernige Thiophene, IV. Mitteil): Dann Otto, Dimmling Werner), Chem. Ber., 1954, **87**, № 3, 373—378 (нем.)

Учитывая сходство циклич. систем антрацена и изотионафтена (РЖХим, 1954, 48063), нафталина и тиофена (см. сообщение III, РЖХим, 1956, 3884), произведена замена в структуре канцерогенного 9,10-диметил-1,2-бензантрацена обеих нафталиновых половин на тиофеновые циклы: синтезирован 2,5-диметил-(тиофено-2′,3′-3,4-тиофен) (I). Это третий изомер (Steinkopf W., «Die Chemie des Thiophenes», 1941) двухядерных тиофенов. Получен его аддукт (II) с малеиновым ангидридом и изучены другие его производные. Исходят из 2,5-диметилтиофена (III). В смесь 125 *г* $ClSO_2OH$ и 130 *г* $CHCl_3$, в течение 3—4 час. при т-ре ниже 0° последовательно вносят 25 *г* III в 80 *мл* $CHCl_3$, 125 *г* $ClSO_2OH$ в 80 *мл* $CHCl_3$ и 25 *г* III в 50 *г* $CHCl_3$. Смесь перемешивают еще 1 час, выливают на лед, хлороформный р-р отделяют, сушат, $CHCl_3$ отгоняют в вакууме и перегоняют хлорангидрид 2,3-диметил-3-тиофенсульфоновой к-ты (IIIа), т. кип. 115—130°/2,5 *мм*, выход 55%. n_D^{25} 1,561; амид, т. пл. 138,5—140,5° (из воды), выход 96%. IIIа восстанавливают в 3-меркапто-2,5-диметилтиофен (IIIб). К смеси 0,5 *кг* льда и 170 *мл* конц. H_2SO_4 каплями прибавляют 50 *г* IIIа и за 1 час вносят 120 *г* Zn-пыли; смесь еще перемешивают 2 часа в охладительной смеси, 1 час без охлаждения и 1 час при кипячении. С водяным паром отогнано масло; при его перегонке получены III, 6 *г*, т. кип. 38—40°/20 *мм* и IIIб, т. кип. 95—96°/20 *мм*, n_D^{17} 1,566, выход 50%, дающий с 4-фтор-1,3-динитробензолом (2,4-динитрофенил)-(2,5-диметилтиенил-(3))-сульфид, т. пл. 116,5—117,5° (из сп.). Далее р-р 29 *г* IIIб и 11 *г* NaOH в 30 *мл* H_2O при охлаждении смешивают с р-ром 25 *г* $ClCH_2COOH$ и 16 *г* Na_2SO_3 в 40 *мл* H_2O. Охлажд. смесь через 1—2 часа подкисляют 2 н. H_2SO_4, получают S-[2,5-диметилтиенил-(3)]-тиогликолевую к-ту (IIIв), т. кип. 173—180°/1 *мм*, выход 83%. Циклизацией IIIв получен 4-оксо-2,5-диметил-4′,5′-дигидро-(тиофено-2′,3′-3,4-тиофен) (IV). Для этого 6 *г* IIIв и 200 *мл* технич. HF нагревают в автоклаве 10 час. при 100°, охлаждают ниже 15°, переносят в 2 *л* H_2O (содержащей натрийдитионит), экстрагируют с 250 *мл* $CHCl_3$. Полученный IV отгоняют из щел. р-ра с водяным паром и возгоняют в вакууме, т. пл. 115—118°; с *п*-нитробензальдегидом он образует 4′-оксо-2,5-диметил-5′-(*п*-нитробензилиден)-4,5-дигидро-(тиофено-2′,3′-3,4-тиофен), т. разл. 225°. 6 *г* IV в 200 *мл* 2 н. NaOH окислены 8 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в H_2O, получен *бис*-(2′,5′-диметилтиофено-3′,4′-4,5-тиофен-(2))-индиго (V), выход 37%, т. разл. выше 300°. Конденсацией IIIб с диметилацеталем бромуксусного альдегида (VI) получают (β-диметоксиэтил)-(2,5-диметилтиенил-(3))-сульфид (IIIг), который затем циклизуют в I. Для этого 15 *г* IIIб в 15 *мл* абс. спирта смешивают с р-ром 2,5 *г* Na в 45 *мл* абс. спирта и смесь кипятят 5 час. с 20 *г* VI. IIIг, т. кип. 158—160°/13 *мм*, n_D^{20} 1,532, выход 80%. 12 *г* IIIг и 225 *мл* HF нагревают 5 час. при 70—80°, охлаждают до ≈ 15°, вносят в 2 *л* ледяной воды и экстрагируют эфиром. Продукт р-ции из 3 опытов кипит при 113—115°/2 *мм*, выход 17,3 *г*. В-во смешано с насыщ. р-ром 25 *г* пикриновой к-ты в абс. спирте, получен пикрат I, выход 48%, т. пл. 116—116,5° (из абс. сп.). 4 *г* пикрата I разлагают 100 *мл* 2 н. NaOH и извлекают эфиром. Перегонкой получены две фракции: 1) 0,3 *г*, n_D^{25} 1,6300 и 2) 1,2 *г*, n_D^{25} 1,6298. Кривая УФ-абсорбции второй фракции (239; ~ 258, ~ 266, ~ 275; 311 *мμ*) на 10—15 *мμ* отклоняется от таковой тионафтена. В-во изменяется под действием воздуха, темнеет; его чувствительность установлена также по изменению абсорбции (спирт. р-р, открытая кювета): 240 *мμ*, $\lg I_0/I = 0{,}850$; 285 *мμ*, $\lg I_0/I = 0{,}122$; 312 *мμ*, $\lg I_0/I = 0{,}308$. После 4 час: 240 *мμ*, $\lg I_0/I = 0{,}780$; 285 *мμ*, $\lg I_0/I = 0{,}120$; 312 *мμ*, $\lg I_0/I$ 0,393. Нагревание 0,8 *г* I в 50 *мл* ацетона с 12 *г* малеинового ангидрида (6 час.) дает ангидрид 4,7-диметил-4,7-эндотио-4,5,6,7-тетрагидротионафтен-5,6-дикарбоновой к-ты (II), т. пл. 147—149° (из сп.). Кривая УФ-абсорбции II соответствует кривой тиофенового соединения. При нагревании компонент 40 мин. до 160° (без р-рителя) II отщепляет H_2S, превращается в ангидрид 4,7-диметил-тионафтен-5,6-дикарбоновой к-ты, т. пл. 249—250° (из диоксана). УФ-абсорбция (в CH_3OH): $\lambda_{макс}$ 240 *мμ*, $\lg\varepsilon$ 4,47; $\lambda_{мин}$ 290 *мμ*, $\lg\varepsilon$ 2,18; $\lambda_{макс}$ 316 *мμ*, $\lg\varepsilon$ 2,52. А. О.

6804. Фотодимеризация некоторых ненасыщенных циклических сульфонов. Дейвис, Джеймс (The photodimerisation of some unsaturated cyclic sulphones. Davies W., James F. C.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 314—317 (англ.)

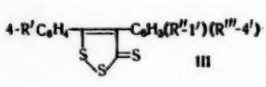
При облучении солнечным светом (СС) тионафтен-1,1-диоксида (I) выделен его фотодимер (II). Нагревание

II в бутилфталате привело к выделению SO_2 и образованию 10,11-дигидро-9-*тиа*-3,4-бензофлуорен-9,9-диоксида (III), повидимому, через промежуточное образование неустойчивого соединения (IV). II устойчив и поэтому не идентичен IV. Авторы считают, что II имеет линейное (V) или ангулярное строение. При восстановлении II над скелетным Ni получен этилбензол (VI). При облучении 3-бромтионафтен-1,1-диоксида (VII) СС получен фотодимер (VIII), строение которого не доказано. При фотодимеризации 3,4-диметилтиофен-1,1-диоксида (IX) получен димер (X) неустановленного строения. Насыщ. р-р 10 *г* I в C_6H_6 облучают СС 20 дней и выделяют II, выход 5 *г*, т. пл. 330—331° (из ацетона; сублимируется при 260—27°/1 *мм*). II не реагирует с $KMnO_4$, H_2O_2, $LiAlH_4$, спирт. щелочью, $NaNH_2$; растворяется без изменения в конц. HNO_3. Суспензию I *г* II, 30 *г* скелетного Ni в 100 *мл* спирта и 100 *мл* ацетона кипятят 5 час. и выделяют VI, выход 0,1 *г*. 3 *г* VII облучают 30 дней СС и выделяют VIII, выход 1,2 *г*, т. пл. 314—315° (из этиленгликоля). VIII не реагирует с NaJ в кипящем ацетоне. VIII кипятят с Zn-пылью в лед. CH_3COOH (3 часа) и выделяют не содержащий Br продукт, т. пл. >360° (из этиленгликоля). IX получают при кипячении (2 часа) 2 *г* 3,4-дибром-3,4-диметилтиофан-1,1-диоксида, 5 *мл* C_5H_5N в 20 *мл* C_6H_6, выход 0,8 *г*, т. пл. 120,5—121° (из сп.). 1,0 *г* IX облучают 28 дней СС и выделяют X, выход 0,6 *г*, т. пл. 290—291° (разл., с выделением SO_2 из циклогексанона, ацетона). П. Т.



6805. Синтез дитиол-1,2-тионов-3; применение к ним некоторых классических реакций. Шмитт, Сюке (Préparation de quelques dithioles-1-2 thiones-3 nouvelles. Quelques réactions classiques s'appliquant à ces composés. Schmitt Josef, Suquet Michel), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 84—87 (франц.)

Сплавлением серы (I) с α-метилстильбеном и его производными (4-R′)C_6H_4CH = $C(CH_3)C_6H_3$ (1-R″) (4-R‴) (II), синтезированы некоторые дитиол-1,2-тионы-3 (III). Показано, что при наличии *n*-CH_3O-группы в бензольном цикле III легко сульфируются и вступают в р-цию Фриделя — Крафтса с хлорангидридами органич. к-т, причем группа SO_3H и ацильный радикал становятся в орто-положение к CH_3O-группе. II синтезированы взаимодействием $C_6H_5CH_2MgCl$ (IV) или его *n*-CH_3O-производного с $C_6H_5COCH_3$ (V) и его замещ. К IV, приготовленному из 12 *г* Mg и 63 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в 200 *мл* эфира, медленно прибавляют р-р 40 *г* 2,4-диметокси-V в 100 *мл* абс. эфира; через 12 час. обрабатывают ледяной водой и HCl (к-той), отделяют эфирный слой; отогнав эфир, добавляют к остатку немного петр. эфира; получают 2-(2′,4′-диметоксифенил)-3-фенилпропанол-2 (VI), выход 50 *г* (неочищ.), т. пл. 80° (из смеси эф. -петр. эф.); перегоняется без разложения при давлении 1 *мм* (т-ра бани 160°). При кипячении (15 мин.) с 10-кратным объемом $(CH_3CO)_2O$ (VII) из VI получают II (R′ = H, R″ = R‴ = OCH_3), т. кип. 155°/1 *мм*. В сходных условиях, но без выделения промежуточного карбинола, который претерпевает в ходе р-ции дегидратацию, синтезированы другие II (перечисляются R′, R″, R‴, т. пл. в °С): H, H, H, 80; H, H, OCH_3(VIII) 104; OCH_3, H, OCH_3, —. Действием KOH при 200° VIII превращают во II (R′ = R″ = H, R‴ — OH) (IX), т. пл. 136°. Смесь 21 *г* IX и 60 *мл* VII кипятят 1 час и отгоняют при 15 *мм* VII, получают II (R′ = R″ = H, R‴ = CH_3COO). Смесь 45 *г* VIII и 25 *г* I нагревают до 260—270°; когда выделение H_2S почти останавливается (через ~ 45 мин.) прекращают нагревание и к горячему плаву прибавляют 80 *мл* этилацетата с такой скоростью, чтобы реакционная смесь была в состоянии кипения, получают III (R′ = R″ = H, R‴ = OCH_3) (X), выход 38—40 *г*, т. пл. 173° (из этилацетата). Аналогично получены другие III (перечисляются R′, R″, R‴, т. пл. в °С): H, H, H, 162 (последовательно из бзл. и этилацетата); H, H, OH (XI), 233 (из диоксана); в реакционную смесь вместо этилацетата добавляют C_6H_6; H, H, CH_3COO (XII), 182 (последовательно из толуола и этилацетата); CH_3O, H, CH_3O, 185 (последовательно из бзл. и этилацетата); перегоняется без разложения при давл. 1 *мм* (260° в бане). XI получен также деметилированием X, при помощи хлоргидрата пиридина (нагревание при 220°, 20 мин.). XII может быть получен также ацетилированием XI. Сплавлением I с VI получают III (R′ = = H, R″ = R‴ = OCH_3), т. пл. 135° (из этилацетата). Р-р 5 *г* X в 50 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 10 мин. на водяной бане и по охлаждении прибавляют 75 *мл* воды, получают 4-(4′-метоксифенил)-5-фенил-1,2-дитиол-3-тион-3′-сульфоновую к-ту (XIII), выход 4,5 *г*, т. пл. 169° (из CH_3COOH). Нейтрализуя водн. р-р XIII содой, получают Na-соль XIII, т. пл. >250°. Смесь 10 *г* X и 40 *мл* HSO_3Cl слегка нагревают 10 мин. и медленно выливают в 150 *мл* воды (охлаждение), осадок растворяют в 200 *мл* C_6H_6, декантируют воду, высушивают и сгущают бензольный р-р, получают хлорангидрид XIII (XIV), выход 11 *г*, т. пл. 185—186° (из бзл.). Смесь 3 *г* XIV и 50 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа, получают этиловый эфир XIII, выход колич., т. пл. 210° (разл., из бзл.). В 5 *мл* анилина вносят 3 *г* XIII, через 1 час прибавляют разб. H_2SO_4 и кипятят, получают анилид XIII, т. пл. 278° (из диоксана). К смеси 5 *г* X и 20 *мл* пропионилхлорида постепенно прибавляют при ~ 20° 20 *г* измельченного $AlCl_3$, нагревают затем 10 мин. при 80°, разлагают на льду, получают (3′-пропионил-4′-метоксифенил)-4-фенилдитиол-1,2-тион-3, выход 4,8 *г*, т. кип. 270—280°/1 *мм*, т. пл. 151° (из этилацетата). Аналогично получено 3′-ацетильное производное X, т. кип. 270—280°/1 *мм*, т. пл. 195° (из этилацетата). А. Т.



6806. О реакционной способности карбонилпирролов. Аджелло, Джамброне (Sul comportamento reattivo dei carbonilpirroli. Ajello Tommaso, Giambrone Salvatore), Ricerca scient., 1953, **23**, № 12, 2233—2235 (итал.; резюме франц., англ.)

Аналогично пиррольным кетонам, 2,4-диметил-5-формил-(I), 2,4,5-триметил-3-формил-(II), 2,5-дифенил-3-формил-(III), 2,4,5-трифенил-3-формил-(IV) и 1,2,4,5-тетрафенил-3-формилпиррол (V) отщепляют формильную группу в виде HCOOH при кипячении в спирте в присутствии 2—10% H_2SO_4. В случае IV—V из реакционной смеси после гидролиза выделены соответствующие пирролы, в случае II—III из-за осмоления образующиеся пирролы не выделены; в случае I получено неидентифицированное в-во с т. пл. 222°. Л. Я.

6807. О пирролкарбоновых кислотах. Пирролтетракарбоновая-2,3,4,5 кислота. Сообщение II. Николаус, Ориэнте (Sugli acidi pirrolcarbonici: acido 2-3-4-5 pirroltetracarbonico. Nota II. Nicolaus Rodolfo, Oriente Giovanna), Gazz. chim. ital., 1954, 84, № 2, 230—241 (итал.)

Продолжение проведенного исследования (см. сообщение I, РЖХим, 1954, 27012). 12,5 *г* 2,5-диметил-3,4-дикарбэтоксипиррола в 20 *мл* абс. эфира хлорируют (охлаждение льдом) 30,5 *г* SO_2Cl_2, через 12 час. разлагают льдом, после удаления эфира получают 2,5-дихлорметил-3,4-дикарбэтоксипиррол (I), выход 19 *г*. 19 *г* I

кипятят с 180 *мл* 13%-ного KOH (5 час.), разбавляют 100 *мл* воды, фильтрат подкисляют конц. HCl, получают 2,5-диформил-3,4-дикарбэтоксипиррол (II), чернеет при 200°, не плавится до 320°, бисфенилгидразон, т. пл. 200° (разл.), *п*-нитрофенилгидразон, т. разл. 220°, *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 190° (разл.). К 0,9 *г* II в миним. кол-ве 2 н. K_2CO_3 прибавляют 5%-ный $KMnO_4$ (30°), избыток окислителя уничтожают спиртом, фильтруют, подкисляют конц. HCl, получают моно-К-соль пирролтетракарбоновой-2,3,4,5 к-ты, выход 0,4 *г*. После обработки соли избытком 20%-ной HCl и экстракцией эфиром с последующим выпариванием р-рителя выделяют пирролтетракарбоновую-2,3,4,5 к-ту (III), т. пл. 220° (разл., из диоксана-этилацетата), тетраметиловый эфир (К-соль III, CH_3OH, насыщ. HCl, 12 час.), т. пл. 124—125° (после возгонки при 180°/0,4 *мм*). Пирролтрикарбоновая-2,4,5 к-та (IV) и III разделяются при хроматографировании на бумаге (р-ритель смесь бутанола, лед. CH_3COOH и воды). Для проявления хроматограммы используются диазотированная сульфаниловая к-та и 2 н. сода; R_f для III 0,58, для IV 0,42. Приведены кривые ИК-спектров для тетраметилового эфира III и триметилового эфира IV. См. также РЖХим, 1954, 49702.

6808. Химия индола. Сообщение VI. Синтезы с основаниями Манниха в ряду индола. Тезинг, Клюссендорф, Баллах, Майер (Synthesen mit Mannich-Basen des Indols. Beiträge zur Chemie des indols. VI. Mitteilung. Beiträge zur Chemie des Indols. Thesing Jan, Klussendorf Siegfried, Ballach Peter, Mayer Hans), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1295—1306 (нем.)

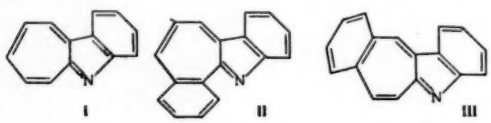
В продолжение прошлой работы (см. сообщение V, РЖХим, 1955, 28939) действием метосульфата триметилскатиламмония (I) в шел. р-ре на β-индолальдегид (II) получен 1-скатилиндолальдегид-3 (III), который через 1-скатилиндолкарбоновую-3 к-ту (IV) превращен в 1-скатилиндол (V). При нагревании V до 210—215° происходит перегруппировка в 3,3′-дииндолилметан (VI). Предложен механизм этой перегруппировки, включающий диссоциацию V на стабилизированные ионы. В отличие от 3-замещ. производных индола, реагирующих с четвертичными солями грамина по азоту, индол скатилируется в тех же условиях в положение 3, давая VI. Восстановлением четвертичных солей 1-скатилграмина над Pd получен 1-скатилскатол (VII). Из V и 5-скатилиндола р-цией Манниха получены 1-скатилграмин (VIII) и 5-скатилграмин (IX). Аналогично реагирует индол с Δ^1-пиперидеином (X) или 3,4-дигидроизохинолином (XI), образуя 2-(3′-индолил)-пиперидин (XII) и соответственно 1-(3′-индолил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (XIII). Предложен простой метод синтеза β-индолилуксусной к-ты (XIV) из индола (XV) через метилфенилскатиламин (XVI). Р-р 0,02 моля I в 100 *мл* воды прибавляют (5 мин.) к р-ру 0,02 моля II в 220 *мл* 2 н. NaOH. Через 18 час. отделяют III, выход 82%, т. пл. 205° (из сп.). К р-ру 0,02 моля III в 40 *мл* пиридина при 0° за 2 часа прибавляют р-р 0,0266 моля $KMnO_4$ в 56 *мл* пиридина и 24 *мл* воды, размешивают 4 часа при 20° и через 12 час. фильтрат упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 80 *мл* 2 н. NaOH и 100 *мл* воды. Остается 23% III. Из щел. р-ра 4 н. CH_3COOH выделяют IV, выход 86%, т. пл. 216—218° (разл., осаждена из этилацетата петр. эф.); метиловый эфир, т. пл. 154° (из CH_3OH). 0,87 *г* IV нагревают 10 мин. при 220° и после обычной обработки получают V, выход 89%, т. пл. 87° (из CH_3OH), т. кип. 190—200°/0,01 *мм*, $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 270—290 *мμ* ($\lg\varepsilon$ 4,1). 0,37 *г* V нагревают при 210—215° 30 мин., после фракционирования в вакууме получают XV, выход 40 *мг*, т. кип. 80°/0,01 *мм*, и VI, выход 170 *мг*, т. кип. 230°/0,01 *мм*, т. пл. 164—165° (из CH_3OH). 1 ммоль V прибавляют к смеси 1,05 ммоля 40%-ного CH_2O, 1,05 ммоля 33%-ного р-ра $HN(CH_3)_2$ и 6 *мл* лед. CH_3COOH, через 40 час. обрабатывают обычным образом, получают VIII, выход 46%, т. пл. 142—142,5° (из циклогексана-бал.). 2 ммоля III в 30 *мл* спирта обрабатывают 6 ммолями $NaBH_4$, получают 1-скатил-3-оксиметилиндол, выход 0,55 *г*, т. пл. 111° (из бзл.). Р-р 5 ммолей метосульфата 1-скатилграмина в 250 *мл* CH_3OH гидрируют (760 *мм*, ~20°) над 0,4 *г* восстановленного 10%-ного $Pd(OH)_2/BaSO_4$, после обычной обработки отгоняют с паром скатол, выход 6%. Из остатка извлекают эфир VII, выход 92%, т. пл. 139—140° (из бзл). К р-ру 0,02 моля I и 0,02 моля индолина в 100 *мл* 1 н. CH_3COOH прибавляют 100 *мл* 2 н. NaOH, получают 1-скатилиндолин (XVII), выход 92%, т. пл. 87° (из сп.). Р-р 0,01 моля XVII в 55 *мл* 95%-ной CH_3COOH выдерживают в темноте 18 час., затем прибавляют за 20 мин. к 250 *мл* 4 н. NaOH, извлекают эфиром 5 скатилиндолин (XVIII), выход 24%, т. пл. 148° (из бзл.). 2,0 *г* XVIII, 1,0 *г* 5%-ного Pd/C и 35 *мл* мезитилена кипятят 26 час. После обычной обработки получают 5-скатилиндол (XIX), выход 1,4 *г*, т. пл. 142—143° (из метанола и из бзл.). 0,01 моля XIX прибавляют к смеси 0,79 *г* CH_2O, 1,43 *г* $HN(CH_3)_2$ (водн. р-ры) и 6 *мл* CH_3COOH, выдерживают 36 час. в темноте, прибавляют 50 *мл* воды и 100 *мл* 2 н. NaOH извлекают эфиром и после обычной обработки получают IX, выход 51%, т. пл. 188° (разл., из ацетона, из бзл. — $C_{20}H_{21}N_3 \cdot 0{,}5\ C_6H_6$, т. пл. 123—125°). Р-р 0,1 моля тримера X и 0,1 моля XV в 100 *мл* 80%-ной CH_3COOH нагревают 30 мин. при 70°, выдерживают 6 час. при 20° и обрабатывают при 0° при сильном взбалтывании смесью 1000 *мл* 2 н. NaOH + 200 *мл* эфира, получают XII, выход 56%, т. пл. 118—119° (из ацетона), 122 — 123° (из этилацетата); моноацетильное производное, т. пл. 168—169° (из сп.); монобензоильное производное, т. пл. 204° (из сп.). Действием р-ра 0,50 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды на р-р 0,50 *г* XII в 5 *мл* 2 н. CH_3COOH получают *бис*-нитрозамин, т. пл. 106,5° (из CH_3OH). Р-р 4 *г* XII в 200 *мл* абс. эфира обрабатывают при 20° р-ром 0,75 *мл* $ClCH_2COCl$ в 66 *мл* абс. эфира, отделяют от выделившегося хлоргидрата XII (62%) и эфирный р-р упаривают в вакууме. Остаток (А) обрабатывают 20 *мл* 15%-ного р-ра NaJ в сухом ацетоне. После обычной обработки получают 0,5 *г* 1-иодацетил-2-(3′-индолил)-пиперидина (XX), т. пл. 142,5° (из CH_3OH). К р-ру А (полученного из 3,0 *г* XII) в 200 *мл* абс. эфира прибавляют 8,6 *мл* эфирного р-ра 1,08 *г* CH_3MgJ, через 12 час. отгоняют эфир в вакууме и кипятят остаток 1 час с 150 *мл* C_6H_6 упаривают; прибавляют 200 *мл* воды и 250 *мл* эфира, выделяют XX, выход 84%. Аналогично синтезу XII из XV и XI получают XIII, выход 98%; хлоргидрат, т. пл. 233° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 219° (из ацетона). К р-ру 8,55 ммоля XV в 800 *мл* 1 н. NaOH прибавляют (5 мин.) р-р 7,7 ммоля I в 30 *мл* воды, через 12 час. отгоняют с паром XV и из остатка извлекают эфиром VI, выход 59%. К р-ру 0,020 моля XV и 0,021 моля метиланилина в 2 *мл* CH_3OH прибавляют 0,02 моля 40%-ного CH_2O. Через 2 часа прибавляют р-р 0,2 моля NaCl в 60 *мл* воды и 100 *мл* спирта, кипятят 2 часа, отгоняют спирт, прибавляют 60 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, кипятят 2,5 часа, фильтруют, подкисляют 45 *мл* конц. HCl, выдерживают при 0° 30 мин., получают XIV, выход 97%, т. пл. 164—165° (из воды). В тех же условиях получают XIV из грамина с выходом 30%. А. Г.

6809. Азабензазулены. I. 1-азадибенз(b,f)азулен. Мут, Стейнигер, Папанастассиу (Azabenzazulenes. I. 1-azadibenz (b, f) azulene. Muth

XUM

Chester W., Steiniger Dan O., Papanastassiou Zinon B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1006—1009 (англ.)

Осуществлен синтез 1-азабенз(b)азулена (I), 1-азадибенз(b, h)азулена (II) и 1-азадибенз(b, f)азулена



I II III

(III). Синтез складывается из получения соответствующего кетона, превращения его в гидроазааазулен (индол) и дегидрирования последнего. III синтезирован через следующий ряд соединений: *о-бис*-(цианометил)-бензол (IV), *о-бис*-(дикарбэтоксиметил)-бензол (V), *о-бис*-(β-оксиэтил)-бензол (VI), *о-бис*-(β-бромэтил)-бензол (VII), *о-бис*-(β-цианэтил)-бензол (VIII), 7H-6-циано-5, 6,8,9-тетрагидроциклогептабензол-он-7 (IX), 7H-5,6,8,9-тетрагидроциклогептабензол-он-7 (X) и 1,4,7,8-тетрагидро-1-азадибенз(b, f)азулен (XI). Показано, что для превращения VIII в IX наиболее удобна циклизация Циглера (Ziegler K., Liebigs Ann. Chem., 1933, **504**, 94). Применение хлоранила для дегидрирования предпочтительнее дегидрирования над Pd/C. Сняты УФ-спектры I, II, III: все они имеют главный максимум около 300 *мμ*. Взаимодействием циклогептанона с фенилгидразином (XII) (Rogers C. U., Corson B. B., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2910) с выходом 74% получают 1,4,5,6,7,8-гексагидро-1-азабенз(b)азулен (XIII), т. пл. 142—144° (из CH_3OH); $\lambda_{мин}$ (в *цикло*-C_6H_{12}) 246 *мμ*, lg ε 3,59; $\lambda_{макс}$ 275 *мμ*, lg ε 4,05. Дегидрированием XIII (РЖХим, 1955, 18679) с выходом 5% получают I, т. пл. 137—139°; $\lambda_{макс}$ видимого спектра (в *цикло*-C_6H_{12}) 500 *мμ*, lg ε 2,62. Смесь δ-фенилвалериановой к-ты и 720 *г* полифосфорной к-ты нагревают при 85° 40 мин и получают 5H-6,7,8,9-тетрагидроциклогептабензолон-5 (XIV), выход 93%, т. кип. 120—124°/5—6 *мм*, n_D^{20} 1,5642. К кипящей смеси 80 *мл* 10%-ной HCl и 0,126 моля XII в течение 2 час. 20 мин. прибавляют 0,124 моля XIV, кипятят 2,5 часа, экстрагируют эфиром и получают 1,4,5,6-тетрагидро-1-азадибенз(b, h) азулен (XV), выход 53%, т. кип. 217—222°/2—3 *мм*, т. пл. 98° (из CH_3OH); $\lambda_{мин}$ (в *цикло*-C_6H_{12}) 270 *мμ*, lg ε 3,45; $\lambda_{макс}$ 316 *мμ*, lg ε 4,42; при использовании лед. CH_3COOH выход XV 23%. Аналогично I из 1,48 *г* XV получают 0,31 *г* II, т. пл. 119°, $\lambda_{макс}$ (в *цикло*-C_6H_{12}) 406, 416, 476—504 *мμ*, lg ε 3,97, 4,25, 2,90. Дегидрарование XV с помощью хлоранила дает 13% II. К горячей водно-спиртовой суспензии KCN прибавляют *о-бис*-(бромметил)-бензол и получают IV, выход 71%, т. пл. 61—63°. IV кипятят со спиртом, насыщ. HCl, выход V 74%, т. кип. 175—177°/10 *мм*; 144—148°/2—3 *мм*, n_D^{25} 1,4959, d_4^{25} 1,093. К р-ру 1,5 моля $LiAlH_4$ в 1800 *мл* эфира прибавляют р-р 0,48 моля V в 700 *мл* эфира, выход VI 81,5%, т. пл. 61—63° (из $CHCl_3$-CCl_4). Суспензию 0,39 моля VI в 1350 *мл* 48%-ной HBr кипятят 4 часа, одновременно отбирая 50 *мл* дистиллата; смесь экстрагируют CH_2Cl_2 и получают VII, выход 86%, т. кип. 120—121°/1—2 *мм*, n_D^{25} 1,5895, d_4^{25} 1,627. К горячему р-ру 0,87 моля KCN в 150 *мл* воды прибавляют р-р 0,33 моля VII в 300 *мл* абс. спирта, нагревают 18 час., отгоняют 250 *мл* р-рителя, разбавляют водой, экстрагируют эфиром и получают VIII, выход 72%, т. кип. 176—183°/1—2 *мм*, т. пл. 41—42°. По методу Циглера (см. выше) к 500 *мл* 0,81 н. р-ра C_6H_5Li в эфире в течение 45 мин. прибавляют 0,93 моля метиланилина, а затем при 60° за 21 час вносят р-р 0,222 моля VIII в 300 *мл* смеси эфира-бензола, прибавляют воду, экстрагируют C_6H_6 и получают IX, выход 92%, т. пл. 134—135° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 215—216° (из CH_3OH); при гидролизе IX посредством 5%-ного KOH получают *о-бис*-(β-карбоксиэтил)-бензол, т. пл. 172—174°. К 100 *мл* горячей 76,5%-ной H_2SO_4 постепенно прибавляют 0,048 моля IX, нагревают на паровой бане 15 мин. до образования красного р-ра; полученный X отгоняют с паром, выход 69%, т. пл. 42—43°. Аналогично XV из 0,034 моля X в 50 *мл* лед. CH_3COOH и эквимолекулярного кол-ва XII с выходом 83% получают XI, т. пл. 145°; $\lambda_{мин}$ (в *цикло*-C_6H_{12}) 246 *мμ*, lg ε 3,59; $\lambda_{макс}$ 275 *мμ*, lg ε 4,05. 0,0145 моля XI дегидрируют над Pd/C аналогично получению I и II. Продукт р-ции растворяют в CH_2Cl_2 и экстрагируют 6 н. р-ром HCl. Из нейтр. р-ра выделяют 0,8 *г* флуоресцеирующего в р-ре CH_3OH в-ва с т. пл. 210—211° (из CH_3OH). Кислый р-р подщелачивают NH_4OH и посредством хроматографирования экстракта в CH_2Cl_2 выделяют 0,1 *г* бенз(а)акридина, т. пл. 126—128° (из бал.-гептана), и III, выход 24%, т. пл. 150—151° (из метилэтилкетона-гептана); тринитробензольное производное, т. пл. 136—138°. 0,0095 моля хлоранила в 25 *мл* сухого C_6H_6 и 0,0043 моля XI кипятят 3 часа, обрабатывают (см. РЖХим, 1954, 16304) и получают III, выход 40%, т. пл. 150—150,5° (из водн. CH_3OH); перхлорат, т. пл. 275° (разл.); иодметилат, т. пл. 319—325° (разл.); $\lambda_{макс}$ 458 *мμ*, lg ε 2,92. Ю. В.

6810. Фунгициды. Коон, Папа (Antifungal agents. Coon Stephen B., Papa Dominick), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2402—2404 (англ.)

Р-цией вторичных алифатич. или гетероциклич. аминов с хлорангидридом ундециниловой к-ты с последующим восстановлением полученных амидов $LiAlH_4$ синтезированы различные третичные амины (I), обладающие фунгицидной активностью против *Monilia albicans* и *T. mentagrophytes*. Получены амиды ф-лы $RCON(R')_2$ (указан R, NR'_2, выход в %, т. кип. °C/*мм*, n_D^{20}): $C_{10}H_{19}$, децен-10-ил, $N(CH_3)_2$, 82,5, 115—122/1—2, 1,4635; $C_{10}H_{19}$, $N(C_2H_5)_2$, 80,0, 145—150/2, 1,4629; $C_{10}H_{19}$, $N(изо\text{-}C_4H_9)_2$, 61,0, 134—137/2, 1,4593; $C_{10}H_{19}$, N-пирролидил, 76,5, 167—170/3—4, 1,4818; $C_{10}H_{19}$, N-пиперидил, 74,5, 159—162/2, 1,4821; $C_{10}H_{19}$, N-β-пипеколил, 51,2, 160—163/2—3, 1,4790; $C_{10}H_{19}$, N-морфолинил, 82,0, 158—162/1, 1,4817; $C_{10}H_{17}$, децин-10-ил, $N(C_2H_5)_2$, 78,2, 164—167/2, 1,4686; Восстановлением амидов получены I общей ф-лы RNR'_2 (указан $R_1NR'_2$, выход в %, т. кип. °C/*мм*, n_D^{22}, или т. пл. °C): $C_{11}H_{21}$ (10-ундеценил), $N(CH_3)_2$, 59,2, 89—91/2, 1,4416; $C_{11}H_{21}$, $N(C_2H_5)_2$, 66,2, 136—138/11, 1,4473, малеинат, 74,5, 34—35, иодметилат 50, 89—90; $C_{11}H_{21}$, $N(изо\text{-}C_4H_9)_2$, 37,0, 133—140/2, 1,4464; $C_{11}H_{21}$, N-пирролидил, 65,5, 153—156/10, 1,4644 малеинат, 33, 52,5—53,0; $C_{11}H_{21}$, N-пиперидил 65,0, 160—164/10, 1,4667, малеинат, 76,5, 77,5—78; $C_{11}H_{21}$, N-β-пипеколил, 68,2, 156—159/8, 1,4633, малеинат, 73,5, 83,0—83,5, иодметилат, 52,0, 132,8—133,0; $C_{11}H_{21}$, N-морфолинил, 53,5, 123—129/2, 1,4638; $C_{11}H_{19}$ (10-ундецинил), $N(C_2H_5)_2$, 70,0, 112—115/3, 1,4506; *н*-октил, $N(C_2H_5)_2$, 36, 105—106/17, 1,4320; децил, $N(C_2H_5)_2$, 80, 75—80/1, 1,4362, хлоргидрат, 76,7, 116,8—117; ундецил, $N(C_2H_5)_2$, 90, 107—111/3, 1,4382; доденил, $N(C_2H_5)_2$, 76,5, 120—125/3, 1,4410, хлоргидрат, 72,0, 115—115,5; тетрадецил, $N(C_2H_5)_2$, хлоргидрат 38,0, 119,0—120 (получен алкилированием тетрадециламина C_2H_5J). Наибольшей фунгицидной активностью обладают

I с R = ундецен-10-ил и $N(R')_2$ содержащим в общей сложности 4—6 атомов С, и их соли; восстановление C = C связи в R не уменьшает активности. В. С.

6811. **Электролитическое метоксилирование 2-ацетилфурана. Нильсен, Эльминг, Клаусон-Кос** (Electrolytic methoxylation of 2-acetylfuran. Nielsen Jørgen Tormod, Elming Niels, Clauson-Kaas Niels), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 1, 9—13 (англ.)

2,5-диметокси-2-(α,α-диметоксиэтил)-2,5-дигидрофуран $O(CH_3O)CCH=CH(CH_3O)C-C(CH_3O)_2CH_3$ (I), т. кип. 112—113°/14 *мм*, n_D^{25} 1,4498, получен с выходом 64% из 2-ацетилфурана (II), кипячением (10 мин.) 0,03 моля II, 0,033 моля $HC(OCH_3)_3$ и 8,6 *мг* *п*-толуолсульфокислоты в 10 *мл* безводн. CH_3OH и последующим (2,5 часа) электролизом в течение 2,5 час. полученной смеси, содержащей кеталь II, в присутствии 0,60 *г* NH_4Br в 30 *мл* CH_3OH при 0,6—1,0 *а* и 4,8—5,2 *в* (т-ра охлаждающей бани —18°). 3 *г* I над скелетным Ni с H_2 при 100 *ат* в 15 *мл* абс. CH_3OH, содержащего 11 *мг* KOH, превращаются в 2,5-диметокси-2-(α,α-диметоксиэтил)-тетрагидрофуран (III), выход 83%, т. кип. 118—119°/14—15 *мм*, n_D^{25} 1,4387. I с водн. $NH_2OH \cdot HCl$ дает в-во $C_6H_7O_3N$ (IV), выход 89%, т. пл. 234—236° (в вакууме, разл.; из сп.), которому приписывается строение N-окиси 2-метил-3,6-диоксипиридина (см. реф. 6812), образующейся из I через невыделенный гексен-2-дион-4,5-аль-1 $CHOCH=CHCOCOCH_3$ (V). 0,42 *г* IV при нагревании с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 5 *мл* пиридина дают N-окись 2-метил-3,6-диацетоксипиридина (VI), выход 71%, т. пл. 96—98°. VI при нагревании в CH_3OH превращается в N-окись 2-метил-3-ацетокси-6-оксипиридина (VII), выход 68%, т. пл. 129—131°. VII с водн. $FeCl_3$ дает красное окрашивание сразу, VI — через несколько секунд. Встряхивание (1 час) 1,0 *г* IV с H_2 при 100 *ат* и 100° в 30 *мл* безводн. CH_3OH над скелетным Ni (0,4 *г*) приводит к 5-окси-6-метилпиперидону-2 (VIII), выход 84%, т. пл. 178—180° (из CH_3OH-эф.), не дающим окрашивания с $FeCl_3$. VIII с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине дает 5-ацетокси-6-метилпиперидон-2 (IX), выход 68%, т. пл. 169—172°. VIII в CH_3OH с CH_3COCl образует хлоргидрат VIII, т. пл. 146—149°. Кипячение (2 часа) III с 1 н. HCl дает пирокатехин, образующийся через невыделенное дигидропроизводное V. Утверждается, что в-во $C_6H_7O_3N$, полученное ранее из $OCH=HCHC=C-C(CH_3)=NSO_3C_6H_4CH_3$-*п* (Vargha L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 371), и принятое за альдоксим I, является на самом деле соединением IV. Г. К.

6812. **Некоторые новые циклические гидроксамовые кислоты. Нельсен, Эльминг, Клаусон-Кос** (Some new cyclic hydroxamic acids. Nielsen Jørgen Tormod, Elming Niels, Clauson-Kaas, Niels), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 1, 30—33 (англ.)

Получены некоторые циклич. гидроксамовые к-ты (I, II и III). Строение (IV) приписывается полученному ранее в-ву (см. реф. 6811), которое ошибочно было принято за N-окись 2-метил-3,6-диоксипиридина. Взаимодействие *н*-$C_6H_{13}MgBr$ с эфир. р-ром метилового эфира 2,5-диметокси-2,5-дигидропрослизевой к-ты (V) при —60° с последующей обработкой водн. NH_4Cl при 5° приводят к 2,5-диметокси-2-энантоил-2,5-дигидрофурану (VI), выход 19%, т. кип. 157—159°/17 *мм*, n_D^{25} 1,4483. 0,005 моля VI и 0,0063 моля $NH_2OH \cdot HCl$ в водн. CH_3OH дают после стояния (17 час.), упаривания в вакууме и нейтр-ции 20%-ным р-ром NH_3 I, выход 12%, т. пл. 86—88° (из эф., испр.). V с бромистым циклогексилмагнием (аналогично указанному при синтезе VI) дает 2,5-диметокси-2-гексагидробензоил-2,5-дигидрофуран (VII), выход 32%, т. кип. 160—162°/14 *мм*, n_D^{25} 1,4732. Взаимодействие VII с $NH_2OH \cdot HCl$ при тех же условиях приводит к II, выход 27%, т. пл. 180—182° (из CH_3OH-эф.). При взаимодействии (15 мин.) эквимолекулярной смеси CH_3ONa с 2,5-диметокси-2-диацетоксиметил-2,5-дигидрофураном с последующей обработкой (20 мин.) $NH_2OH \cdot HCl$ и безводн. CH_3COONa в CH_3OH, отделением NaCl, кипячением фильтрата (8 мин.) и обработкой 1 н. HCl получен III, выход 68%, т. пл. 215—223° (из сп.). III получали аналогично из 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурфурола (VIII), выход 69%. I, II и III дают интенсивное синее окрашивание с $FeCl_3$. Попытка получить III из диметилацеталя VIII и $NH_2OH \cdot HCl$ в воде не имела успеха. За предлагаемое строение I—III говорит превращение III в 5-окси-2-пиперидон при встряхивании его (1 час) в безводн. CH_3OH с H_2 над скелетным Ni (100 *ат*, 100°), выход 68%, т. пл. 144—146° (из CH_3OH-эф.). Г. К.

6813. **Соединения с возможной противотуберкулезной активностью. IV. Получение N-4-фенил-α-пиридиламидинов. Мисра, Кхаре** (Possible antituberculous compounds. Part IV. Preparation of N-4-phenyl-α-pyridylamidines. Misra Vinay S., Khare Maheshwari P.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 12, 918—920 (англ.)

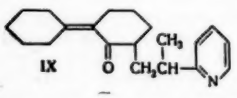
В поисках активных противотуберкулезных соединений получены замещ. амидины (I). Синтез осуществлен следующим путем: к 250 *мл* пиридина прибавляют (2 часа, 40—45°) водн. р-р *п*-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ (из 35 *г* *п*-$NO_2C_6H_4NH_2$), выдерживают 1 час при ~100° и выливают в 1 *л* воды, осадок (38 *г*) сушат над H_2SO_4 и перегоняют при 170—185° (в бане)/10^{-3} *мм*. Получают смесь α-(*п*-нитрофенил)-пиридина (II) с β- и γ-изомерами, выход 25 *г*, т. пл. 100—107°. Дробной кристаллизацией смеси пикратов (из 3 *л* ацетона) выделяют более растворимый пикрат II, выход 20 *г*, т. пл. 165—167°. II выделяют из пикрата кипячением с 200 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, выход 12,5% (на *п*-$NO_2C_6H_4NH_2$), т. пл. 130—131° (из сп.). Восстановлением (4 часа, ~100°) 6,5 *г* II в 100 *мл* спирта р-ром $SnCl_2$ (из 20 *г* Sn в 200 *мл* конц. HCl) получают α-(*п*-аминофенил)-пиридин (III), выход 40%, т. пл. 98° (из разб. сп.). К 2 *г* III в 200 *мл* сухого эфира при ~0° прибавляют по каплям *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (4 *г* в 10 *мл* CH_3OH) и отфильтровывают *п*-толуолсульфонат III (IV) (по анализу содержит 2 моля *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$), выход 86%, т. пл. 237—240°. Нагреванием (240—260°, 4 часа) 0,5 *г* IV с 0,5 *г* *п*-$CH_3C_6H_4CN$ получают пасту, которую растирают с эфиром, растворяют в разб. спирте и фильтруют; фильтрат подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH, получают Ia, выход 36%, т. пл. 173—176° (из хлф. и петр. эф.). Аналогично из IV и *п*-ClC_6H_4CN (3 часа, 230—240°) синтезирован Iб, выход 17%, т. пл. 245—248°; из IV и *п*-$CH_3OC_6H_4CN$ (5 час., 240—250°) — Iв, выход 28%, т. пл. 199—202° (из сп.); из IV и *п*-$C_2H_5OC_6H_4CN$ (4 часа, 230—240°)— Iг, выход 16%, т. пл. 212—215°. О противотуберкулезной активности I будет сообщено особо. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 42954. Т. Г.

$C_6H_4NHC(=NH)C_6H_4R$-*п*
Ia R = CH_3, Iб R = Cl,
Iв R = OCH_3, Iг R = OC_2H_5

6814. **Реакции присоединения типа Михаэля у α-изопропенилпиридина. Сёно, Ясумура, Ода** (α-イソプロペニルピリジンのミハエル型縮

合反應に關する研究.庄野達哉,安村友秀,小田良平), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 12, 902—904 (япон.)

α-Изопропенилпиридин (I), полученный дегидратацией диметил-α-пиридилкарбинола (II) в присутствии $KHSO_4$, реагирует с ацетофеноном (III), пропиофеноном (IV) и циклогексаноном (V) в условиях р-ции Михаэля, образуя соответственно γ-метил-γ-(α′-пиридил)-пропиофенон (VI), α,γ-диметил-γ-(α′-пиридил)-бутирофенон (VII), 2-(α-пиридилпропил)-циклогексанон (?) (VIII) и продукт строения (IX). II получен видоизмененным методом Эммерта (Emmert B., Asendorf E., Ber., 1939, 72, 1188). Смесь 24 г $HgCl_2$ и 200 г пиридина нагревают на водяной бане до появления молочно-серой окраски,



IX

прибавляют по каплям 200 г сухого ацетона (2—3 часа), нагревают 3 часа при ~85°, вводят 250 мл 50%-ного K_2CO_3, извлекают эфиром. Разгонкой выделяют 55—67 г масла с т. кип. 82—92°/10 мм, масло растворяют в соляной к-те, промывают эфиром, подщелачивают, извлекают эфиром, разгонкой эфирного слоя выделяют 35—40 г II, т. кип. 81,5—82,5°/8,5—9 мм. 26,5 г II нагревают с 79,5 мл 95%-ной H_2SO_4 3 часа при 120—125°, добавляют лед, подщелачивают, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 1,3 г I, т. кип. 168—172°. II медленно нагревают с 6—7% $KHSO_4$ сперва до 150—160°, затем до 160—170° с отгонкой, дистиллат извлекают эфиром, разгонкой выделяют I, выход 47%, т. кип. 60—65°/9 мм, 65—70°/13 мм. 9 г I, 20 г IV и 0,35 г измельченного Na медленно нагревают до 90°, после растворения Na т-ру поднимают до 140°, затем до 170—176°, через 6 час. оставляют на сутки (~20°), выливают в HCl (к-ту), промывают C_6H_6, подщелачивают конц. KOH, извлекают C_6H_6, разгонкой выделяют 9,2 г VII, т. кип. 156—163°/3 мм, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 142—145,5°. Аналогично из 8 г I и III получен 1 г VI, т. кип. 142—154°/2,5 мм, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 149—150,5°; из 19 г I и V (115°, затем 125°, затем 8,5 час., 145—150°) получено 2,8 г VIII, т. кип. 141—146°/2,5 мм, пикрат, т. пл. 162—184°; и IX, т. кип. 165—195° (основная часть при 195°/2,5 мм, семикарбазон, пл. 195—196° (из сп.). Л. Я.

6815. Окисление пиридиновых оснований в пиридинкарбоновые кислоты разбавленной азотной кислотой при высокой температуре и давлении. Бенгтссон (Oxidation of pyridine bases to pyridine carboxylic acids with dilute nitric acid at high temperature and pressure. Bengtsson Erik B.), Acta chem. scand., 1955, 9, № 5, 832—836 (англ.)

Описаны способы получения никотиновой (I) и изоникотиновой (II) к-т окислением гомологов пиридина или их неочищ. смесей разб. HNO_3 в автоклавах из нержавеющей стали (см. РЖХим, 1954, 37638). 50 г β-пиколина нагревают в течение 2 час. в присутствии 60 г 89%-ной ортофосфорной к-ты (III) с эквивалентным кол-вом 10%-ной HNO_3 при 230° и 35—40 *atm*, удаляют HNO_3 выпариванием и кипячением продукта со спиртом и выделяют I в виде этилового эфира, выход 50—60%; или после выпаривания подкисляют остаток до pH 3,5 и выделяют I. При 200° р-ция протекает медленнее, но выход I выше. В отсутствие III выход несколько ниже. 90 г γ-пиколина (IV) нагревают 1 час с эквивалентным кол-вом 10%-ной HNO_3 и 108 г III при 230° и давлении 40 *atm*. Р-р упаривают наполовину, подкисляют до pH 3,5 и отделяют II; из маточного р-ра после отгонки с паром IV, выделяют небольшое кол-во II в виде Cu-соли; общий выход II 93,5%. γ-Этилпиридин нагревают 1 час с 10%-ным избытком 30%-ной HNO_3 при 180—200° и давлении 30—40 *atm* и выделяют II, как описано выше, выход 90%; при окислении 10%-ной HNO_3 и в присутствии III выход не изменяется. При аналогичном окислении 20%-ной HNO_3 технич. 2,4-лутидина получают II с выходом 45%, а из 2,4,6-коллидина (10%-ный избыток 30%-ной HNO_3 в присутствии III) — с выходом 40%; из 80 г смеси, состоящей из 42% IV, 34% β-пиколина и 24% 2,6-лутидина, при окислении 10%-ной HNO_3 получают II, выход 25 г и некоторое кол-во II в виде Cu-соли; из 100 г технич. пиридиновых оснований с т. кип. 164—181°/760 мм при окислении 10%-, 30%- или 40%-ной HNO_3 получают II с выходом 40 г. Д. В.

6816. Синтез некоторых гидразидов 4-пиридилуксусной кислоты. Циммер, Джордж (Synthesis of several 4-pyridylacetic acid hydrazides. Zimmer Hans, George Donald K.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 14, 415—416 (англ.)

Р-цией спирт. р-ра 0,01 моля альдегида с водн. р-ром 0,01 моля гидразида 4-пиридилуксусной к-ты (полученного продолжительным кипячением гидразингидрата с этиловым (I) или метиловым эфирами 4-пиридилуксусной к-ты) синтезированы соответствующие гидразоны. Получены: N-(4-пиридилацетил)-2-оксибензаль-(т. пл. 197,5—199°), N-(4-ацетилпиридил)-циннамаль- (т. пл. 177,5—179°), N-(4-ацетилпиридил)-гидроциннамаль-(т. пл. 128—130,5°), N-(4-ацетилпиридил)-3-метокси-4-оксибензаль-(т. пл. 218—221°), N-(4-ацетилпиридил)-4-метоксибензаль- (т. пл. 163—164°) и N-(4-ацетилпиридил)-2-хлорбензаль- (т. пл. 192—194°) гидразоны. Аналогичной р-цией I с фенилгидразином получен N-4-пиридилацетил-N′-фенилгидразон, т. пл. 178—180°. Все гидразоны перекристаллизованы из этилацетата. Д. В.

6817. Реакции пирилиевых и пиридиниевых солей с аминами. Кинг, Озог (Reactions of pyrylium and pyridinium salts with amines. King L. Carroll, Ozog Francis J.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 4, 448—454 (англ.)

В связи с изучением р-ций аминирования 2- и 4-замещ. пирилиевых (I) и пиридиниевых (II) солей (ср. Anker, Cook, J. Chem. Soc., 1946, 117) из I и II синтезированы новые 4-замещ. лутидины и 4-замещ. 2,6-диметилпиридиниевые соли. Показано, что алкилмеркаптогруппа в положениях 2 или 4, а также CH_3O в положении 4 у II легко замещается вторичными аминами. Установлен следующий порядок легкости замещения групп, находящихся в положении 4 у I: $CH_3O > \rightarrow CH_3S > (R)_2N-$. Р-р 0,02 моля 2,6-диметил-4-метилмеркаптопирилийиодида (III) в 45 мл CH_3OH кипятят 30 мин. с 0,02 моля пиперидина (выделение CH_3SH), упаривают, остаток обрабатывают 20 мл ацетона и получают 2,6-диметил-4-(1-пиперидил)-пирилийиодид (IV), выход 53%, т. пл. 194—195° (разл., из ацетона). Из 8,4 г III и 2,7 г морфолина при кипячении в 40 мл CH_3OH с последующим прибавлением к охлажд. р-ру 70 мл эфира получают 2,6-диметил-4-(4-морфолинил)-пирилийиодид (V), выход 86%, т. пл. 214—215° (разл., из ацетона). Из 2,5 г 2,6-диметил-4-метилмеркаптопирилийперхлората (VI) (т. пл. 178°) и 2 мл 25%-ного водн. $(CH_3)_2NH$ при кипячении (30 мин.) в 30 мл CH_3OH получают 2,6-диметил-4-диметиламинопирилийперхлорат, выход 75%, т. пл. 184—185° (разл., из сп.-этилацетата). При кипячении (1 час) 1 г 1,2,6-триметил-4-метилмеркаптопиридинийиодида (VII) с 2 мл 25%-ного водн. CH_3NH_2 в 10 мл спирта получают 1,2,6-триметил-4-метиламинопиридинийиодид (VIII), выход 90%, т. пл. 274—275° (разл.). Аналогично, из 1-фенил-2,6-диметил-4-метилмеркаптопиридинийперхлората (IX) получают 1-фенил-2,6-диметил-4-метиламинопиридинийперхлорат, выход 91%, т. пл. 122° (из воды); из 0,7 г IX и 3 мл 25%-ного водн. $(CH_3)_2NH$ получают

1-фенил-2,6-диметил-4-диметиламино-пиридинийперхлорат, выход 85%, т. пл. 171—172° (разл., из воды); из 2 *г* 1-метил-2-метилмеркаптопиридинийиодида и 4 *мл* 25%-ного CH_3NH_2 получают 1-метил-2-метиламинопиридинийиодид, выход 64%, т. пл. 160° (из сп.-этилацетата); из 0,7 *г* IX и 2 *мл* морфолина получают 1-фенил-2,6-диметил-4-(4-морфолинил)-пиридинийперхлорат, выход 95%, т. пл. 200—201° (из воды); из 1,4 *г* 1,2,6-триметил-4-метоксипиридинийиодида (X) и 3 *мл* 25%-ного CH_3NH_2 получают VIII, выход 100%, т. пл. 274—275° (разл.); из 1 *г* X и 2 *мл* 25%-ного $(CH_3)_2NH$ получают 1,2,6-триметил-4-диметиламинопиридинийиодид, выход 95%, т. пл. 308—309° (из сп.), перхлорат, т. пл. 270—271° (из воды). При кипячении (30 мин.) 3,59 *г* 2,6-диметил-4-бензилмеркаптопирилийиодида (XI) с 1,07 *г* бензиламина (XII) в 15 *мл* спирта получают 1-бензил-2,6-диметил-4-бензилмеркаптопиридинийиодид, выход 80%, т. пл. 188—189°. (разл., из сп.), перхлорат, т. пл. 204—205° (разл., из сп.). Аналогично, из 2,6 *г* IV и 1 *мл* XII получают 1-бензил-2,6-диметил-4-(1-пиперидил)-пиридинийиодид, выход 90%, т. пл. 203—204° (разл., из CH_3OH); из 3,22 *г* V и 1,1 *г* XII получают 1-бензил-2,6-диметил-4-(4-морфолинил)-пиридинийиодид, выход 97%, т. пл. 223—224° (разл., из сп.); из 9,1 *г* 2,6-диметил-4-метоксипирилийиодида и 4,4 *мл* 25%-ного CH_3NH_2 (80 *мл* CH_3OH) получают X, выход 42%, т. пл. 204—205° (из сп.); из 2,8 *г* III и 1,25 *г* 25%-ного CH_3NH_2 получают VII, выход 81%, т. пл. 241—242° (разл., из сп.), перхлорат, т. пл 216—217° (из воды); из 4,3 *г* VI и 1,52 *мл* анилина получают IX, выход 60%, т. пл. 153° (из сп.). Кипячение (15 мин.) 3,3 *г* XI с 4 *мл* 25%-ного CH_3NH_2 в 30 *мл* CH_3OH, с последующим упариванием до 10 *мл*, обработкой 30 *мл* эфира и охлаждением, приводит к VIII, выход 0,82 *г*. Из маточного р-ра при охлаждении (ацетон + сухой лед) выделяют 1,2,6-триметил-4-бензилмеркаптопиридинийиодид, т. пл. 186—187° (из сп., затем из воды). При нагревании (10 мин.) 10 *г* III с 30 *мл* 15%-ного NH_4OH, содержащего 8 *г* $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ в 10*мл* воды с последующим охлаждением и экстракцией эфиром получают 4-метилмеркапто-2,6-лутидин, выход 85%, т. кип. 88—89°/2 *мм*, пикрат, т. пл. 171° (из сп.). Аналогично, из XI получают 4-бензилмеркапто-2,6-лутидин, выход 75%, т. кип. 166—172°/5 *мм*, т. пл. 56°, пикрат, т. пл. 171° (из сп.) и из 3,4 *г* V (нагревание 1,5 часа) получают 4-(4-морфолинил)-2,6-лутидин, выход 94%, т. пл. 124° (из технич. гексана), пикрат, т. пл. 180° (из сп.). Р. Г.

6818. Нитрование хинофталона. З а л у к а е в Л. П., Изв. АН Латв.ССР, 1953, № 11, 111—118

На примере хинофталона (I) изучена принципиальная возможность введения нитрогруппы в боковую цепь подобных гетероциклич. соединений. Строение полученного α-нитро-α-фталидхинальдина (II) доказано его отношением к спирт. р-ру алкоголята Na и к нагреванию с водн. р-ром NaOH. 60 *г* неочищ. I (т. пл. 222—224°) прибавляют к смеси 200 *мл* HNO_3 (*d* 1,50) и 200 *мл* 98%-ной CH_3COOH при охлаждении водой. Через 10 мин. р-р выливают в воду, получают II, выход 71%, т. пл. 151—152° (из сп.). В-во растворимо в 3%-ном спирт. р-ре CH_3ONa или C_2N_5ONa и при подкислении выделяется в неизмененном виде. При нагревании неочищ. II с 10%-ным р-ром NaOH до 60° и подкислении смеси CH_3COOH выпадает осадок α-хинолилнитрометана (III), выход 92%, т. пл. 122—123° (из сп.). Из фильтрата выделена фталевая к-та. На основании опытов бромирования III приписывается строение α-нитрометиленхинолона. При внесении III в р-р Br_2 в лед. CH_3COOH получают дибромпроизводное (IV), т. пл. 87—88° (из сп.), не изменяющееся при действии 10%-ного р-ра NaOH даже при нагревании. 7 *г* IV кипятят 30 мин. в водно-спирт. р-ре NaOH, после подкисления CH_3COOH получают монобромпроизводное III, выход 2 *г*, т. пл. 125—126° (из сп.), которое при бромировании переходит в IV. Последний является, вероятно, N-бром-6(?)-бром-α-нитрометиленхинолоном. В. К.

6819. Синтез гипотензивных соединений. II. Некоторые гексаметилен-1,6-*бис-трет*-амины и *бис*-четвертичные соли как ганглиоблокирующие средства. Ф и л л и п с (Synthetic hypotensive agents. II. Some hexamethylene-1,6-bis-*t*-amines and bis-quaternary salts as ganglionic blocking agents. P h i l l i p s A r t h u r P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1693—1695 (англ.)

В связи с установленной ганглиоблокирующей активностью (ГА) ряда *бис*-третичных аминов и их *бис*-четвертичных аммониевых солей (см. РЖХим, 1954, 39916) приготовлены 1.6-*бис-трет*-аминогексаны $(R)_2N(CH_2)_6N(R)_2$ (I), исходя из 1,6-дибромгексана (II) и вторичного амина (III). 0,1 моля II и 0,4 моля III нагревают в 100 *мл* CH_3OH 18 час., упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 20%-ной водн. щелочью и экстрагируют эфиром I. *бис*-Галоидалкилаты получены кипячением I с галоидалкилами в CH_3OH. Получены следующие I (перечислены $N(R)_2$, т. кип. в° С/*мм*, HX или RX, т. пл. в °С полученной соли): диметиламино, 206—208, HCl, 245—246; пирролидино, 148—149/4, HCl, 238—239; пирролидино, —, C_2H_5J, 245—246; пиперидино, 165—167/4, HCl, 263—264; пиперидино, —, C_2H_5J, 248—249; морфолино, 173—174/4, т. пл. 41—42°, HCl, 255—256, моногидрат; изохинолино, —, HBr, 219—221; тетрагидроизохинолино, —, HCl, 272—273; тетрагидроизохинолино, —, CH_3J, 228—229. Исходя их α,α′-дибром-*n*-ксилола и $(CH_3)_3N$, получен дибромметилат α,α′-диметиламино-*n*-ксилола, т. пл. >320°; соли (выход более 85%) кристаллизованы из смеси CH_3OH-этилацетата или эфира. Некоторые I обладают ГА, однако меньшей чем гексаметоний. Бисгалоидалкилаты I проявляют сильную ГА, а некоторые из них превосходят гексаметоний. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 28944. Л. Ш.

6820. Метоксиизохинолины, обладающие гипотензивным действием. У о к е р (Hypotensive methoxyisoquinolines. W a l k e r G o r d o n N.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 15, 3999—4003 (англ.)

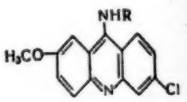
Синтезированы дегидроноркоралидиниодид (I), 3-(3′,4′-диметоксифенил)-6,7-диметоксиизохинолин (II), 1-метил-4-(3′,4′-диметоксифенил)-6,7-диметоксиизохинолин (III), 1-метил-4-фенил-6,7-диметоксиизохинолин (IV), 1-метил-6,7-диметоксиизохинолин (V) и 5-метил-2,3,10,11-тетраметоксибенз[a]фенантридин (VI), являющиеся гипотензивными соединениями. I в дозе 7 *мг/кг* блокирует действие гистамина. Хлоргидраты II—VI понижают кровяное давление у собак. II—VI были получены циклизацией $POCl_3$ соответствующих амидов с помощью с последующим дегидрированием. Метод получения норкоралидина, описанный ранее (Craig L. E., Tarbell D. S., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70. 2783), привел к получению двух форм в-ва, выход 37%, т. пл. 159—161° (из CH_3OH), и выход 41%, т. пл. 203—206° (из этилацетата). Обе формы при обработке J_2 в спирте по известному методу (Pictet A., Chou T. O., Ber., 1916, 49, 370) дают I, т. пл. 253—255° (разл., из CH_3OH). α-(3,4-диметоксифенил)-3,4-диметоксикоричную к-ту (VII) выход 58%, т. пл. 216—217° (из этилацетата), получают кипячением (2 час.) смеси 0,49 моля вератрового альдегида, 0,52 моля гомовератровой к-ты и 0,52 моля CH_3COOK в 230 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Гидрирование VII над 5%-ным Pd/C в лед. CH_3COOH при 70° приводит с колич. выходом к α,β-ди-(3,4-диметоксифенил)-пропионовой к-те (VIII), т. пл. 143—145° (из

CH_3OH). Этиловый эфир **VIII** (спирт +5% конц. H_2SO_4), выход 81°, масло. Этиловый эфир β-фенил-β-(3,4-диметоксифенил)-пропионовой к-ты (**IX**) с колич. выходом получают кипячением (4 часа) 0,171 моля 4-бензоилвератрола (**X**) [т. пл. 98—100°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 256—257° (из этилацетата)], 0,216 моля этилбромацетата и 50 *г* активированного Zn (измельчение 30 меш) в 500 *мл* абс. C_6H_6. После разложения смеси разб. CH_3COOH продукт гидрируют над 10%-ным Pd/C в лед. CH_3COOH при 80° с поглощением 1 *экв* H_2. Этиловые эфиры **VIII** и β,β ди-(3,4-диметоксифенил)-пропионовой к-ты (**XI**), **IX** и 1-(3′,4′-диметоксифенил)-2-карбэтокси-6,7-диметокситетралин(**XII** —к-та)при кипячении (3 часа) с 2 вес. ч. безводн. гидразина переводят с колич. выходом в гидразиды к-т: **VIII**, т. пл. 140—142°, **IX**, т. пл. 113—115°, **XI**, т. пл. 240—242°, **XII**, 180—181 (все из CH_3OH). В ИК-спектрах (в хлф.) гидразидов — общие полосы: 2,94 и 5,98 μ. К 0,1 моля гидразида в 300 *мл* лед. CH_3COOH, 200 *мл* конц. HCl и 200 *мл* воды добавляют 600 *мл* эфира и затем при 0° 20 *г* $NaNO_2$. Смесь разбавляют 1 *л* воды и 400 *мл* эфира. Эфирный экстракт промывают 3%-ным р-ром NaOH, разб. CH_3COOH, р-ром $NaHCO_3$, сушат и смешивают с 75 *мл* лед. CH_3COOH и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, отгоняют эфир и кипятят 2 часа, получают после упаривания и добавления равного объема эфира, содержащего немного CH_3OH, соответственно: N-ацетил-α,β-ди-(3,4-диметоксифенил)-этиламин (**XIII**), выход 61% (считая на **VII**), т. пл. 160—163° (из этилацетата), ИК-спектр (в хлф.) 2,94 и 6,00 μ, гидролизе **XIII** с КОН в диэтиленгликоле (4 часа) получают α,β-ди-(3,4-диметоксифенил)-этиламин, т. пл. 106—110° (из этилацетата); N-ацетил-β-фенил-β-(3,4-диметоксифенил)-этиламин (**XIV**), выход 46% (на **X**), т. пл. 154—156° (из CH_3OH), N-ацетил-β,β-ди-(3,4-диметоксифенил)-этиламин (**XV**), выход 52% (на 3,4,3′,4′-тетраметоксибензофенон), т. пл. 129—131° (из CH_3OH); 1-(3′4′-диметоксифенил)-2-ацетиламино-6,7-диметокситетралин (**XVI**), выход 73% (по гидразиду к-ты **XII**), т. пл. 222—223,5° (из CH_3OH), в ИК-спектр (в хлф.) 2,90 и 6,00 μ. Смесь 23 *г* 3,4,3′,4′-тетраметоксидезоксибензоина (т. пл. 104—106°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 197—199°), 200 *мл* формамида, 100 *мл* 90%-ной HCOOH и 50 *г* $HCOONH_4$ перегоняют до т-ры кипения 165°, кипятят 9 час. и разбавляют водой, получают 14 *г* N-формил-α,β-ди-(3,4-диметоксифенил)-этиламина (**XVII**), выход 56%, т. пл. 141—143° (из CH_3OH), ИК-спектр (в хлф.) 2,95—5,94 μ. Теплый р-р N-ациламина в толуоле (40 *мл* на 1 *г*) обрабатывают $POCl_3$ (2 *мл* на 1 *г*) и кипятят до прекращения выделения HCl, разбавляют 15-кратным объемом пентана. Осадок растворяют в миним. кол-ве горячего абс. спирта и обрабатывают твердым КОН до сильной щел. р-ции, разбавляют водой и 3,4-дигидроизохинолины экстрагируют эфиром, после отгонки р-рителя р-р в-ва в *n*-цимоле нагревают над равным по весу 10%-ным Pd/C до 175° и затем кипятят 2—4 часа, фильтруют, вновь кипятят 3 часа, упаривают и получают: **II**, исходя из **XVII**, выход 18%, т. пл. 212—214° (из CH_3OH), ИК-спектр (в хлф.) 6,14 μ; хлоргидрат, т. пл. 232—235° (из CH_3OH). **II** не образует иодэтилата. Продукт циклизации **XV**, т. пл. 87—89° (из сп.), ИК-спектр (в хлф.) 6,14 μ. При дегидрировании получают **III**, выход 40%, т. пл. 206—208° (из CH_3OH). ИК-спектр (в хлф.) 6,14 μ хлоргидрат, т. пл. 206—207° (разл., из сп.), иодэтилат, т. пл. 219—223° (из CH_3OH). Из **XIV** получен хлоргидрат **IV**, выход 33%, т. пл. 183—185 (разл., из этилацетата). Циклизация **XVI** приводит к 5-метил-2,3,10,11-тетраметокси-7,8,15,16-тетрагидробенз [a] фенантридину (**XVIII**), выход 91%, т. пл. 160—162° (из этилацетата) ИК-спектр (в хлф.) 6,21, 6,07 и 6,18 μ. Дегидрирование **XVIII** приводит к **VI**, выход 70%, т. пл. 191—193° (из сп.), ИК-спектр (в хлф.) 6,18 μ, хлоргидрат, т. пл. 224—225° (из CH_3OH). Гидрирование **XVIII** в лед. CH_3COOH над 5%-ным Pd/C (70°, ~3 *am*) приводит к 5-метил-2,3,10,11-тетраметокси-5,6,7,15,16-гексагидробенз [a] фенантридину, хлоргидрат, т. пл. 263—265° (разл. из CH_3OH). Циклизация N-ацетил-β-(3,4-диметоксифенил)-этиламина приводит к 1-метил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолину, выход 26%, т. пл. 102—104°, ИК-спектр (в хлф.), 6,15 μ, дегидрированием которого получают **V**, выход 67%, хлоргидрат, т. пл. 226—228° (разл., из CH_3OH-этилацетата). Продукт циклизации **XIII** не содержит азота ($C_{18}H_{20}O_4$, т. пл. 157—159°) и не реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином, ИК-спектр (в хлф.) — дублет, 6,22 и 6,27 μ. Б. Л.

6821. Химическое строение и паразитоцидная активность. XIV. Акридиновые соединения с боковыми циклическими заместителями, присоединенными к ядру через NH-группу. Ставровская В. И., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 1, 193—195

Синтезированы противомалярийные в-ва шизотропного действия: 2-метокси-6-хлор-9-(3′-диэтиламинометилсалигенинметиленовый эфир)-аминоакридин (**I**), 2-метокси-6-хлор-9-(β-фенил-α-метилэтил)-аминоакридин (**II**) и замещ. 2-метокси-6-хлор-9-ариламиноакридины (**III**), приближающиеся по активности к акрихину (**IV**), превышающие ее в случае **IIIе, г** в 2—3 раза, и обладающие меньшей токсичностью, чем **IV**. Показано, что для наличия противомалярийного действия (ПД) необходимо иметь $CH_2N(C_2H_5)_2$-группу в фенильном ядре в мета-положении по отношению к NH-группе; введение гидроксильных и метоксильных групп в пара-положение к NH-группе усиливает ПД; введение второй $CH_2N(C_2H_5)_2$-группы несколько улучшает ПД.

IIIа R = м-$C_6H_4CH_2N(C_2H_5)_2$,
IIIб R = о-$C_6H_4CH_2N(C_2H_5)_2$,
IIIв R = п-$C_6H_4CH_2N(C_2H_5)_2$,
IIIг R=(4-OH)[3-$CH_2N(C_2H_5)_2$]C_6H_3;
IIIд R=(4-CH_3O)(3-$CH_2N(C_2H_5)_2$]C_6H_3;
IIIе R = (4-OH)[3,5-ди-$CH_2N(C_2H_5)]C_6N$,
IIIж R=(4-OH)3-CH_2OH][5-$CH_2N(C_2H_5)_2$]-C_6H_2.



Взаимодействие 2-метокси-6,9-дихлоракридина (**V**) с м-аминобензилдиэтиламином проводят обычным образом в феноле; по окончании р-ции смесь выливают в эфир, выделившееся масло промывают эфиром, обрабатывают конц. HCl, осадок взбалтывают с ацетоном и получают хлоргидрат **IIIа**, т. пл. 252—253° (из сп.), основание, т. пл. 107—108° (из водн. ацетона). Аналогично получают: хлоргидрат **IIIб**, т. пл. 210—211° (из абс. сп.+ +эф), хлоргидрат **IIIв**, т. пл. 263—265° (из сп.), хлоргидрат **II**, т. пл. 199—200°; хлоргидрат **IIIд**, выход 95%, т. пл. 201—202° (и сп.+эф.), основание, т. пл. 98—100° (из водн. ацетона). Смесь 23,6 *г* 2-окси-5-ацетаминобензилдиэтиламина и 50 *мл* 20%-ной HCl кипятят 1 час, охлаждают, нейтрализуют 40%-ным р-ром NaOH, подкисляют конц. HCl до кислой р-ции на конго, прибавляют 27,8 *г* **V**, нагревают при перемешивании 2 часа на водяной бане, фильтруют, осадок промывают ацетоном, растворяют при нагревании в 400 *мл* воды, в которой содержится 40 *мл* 10%-ной HCl, фильтруют. Из фильтрата при охлаждении выпадает хлоргидрат **IIIг**, выход 82%, т. пл. 179—180° (разл.), основание, т. пл. 175° (из петр. эф.) Аналогично получают хлоргидрат **IIIе**, т. пл. 233—235° (разл.), основание, т. пл. 143—144° (из петр. эф.+ бзл.). 7 *г* 2-метокси-6-хлор-9-(4′-оксифенил)-аминоакридина (**VI**), 4 *мл* формалина, 15 *мл* диэтиламина в 100 *мл* абс. спирта нагревают на водяной бане при перемешивании 11 час., отфильтровывают непрореагировавший **VI**, фильтрат концентрируют, остаток обрабатывают многократно эфиром; из нерастворимого остатка выделяют **IIIг**, из эфирного р-ра —

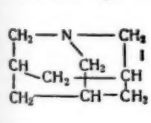
IIIе. При взаимодействии 1,5 *г* 3-диэтиламинометил-5-аминосалигенинметиленового эфира с 1,75 *г* **V** в слабокислой среде получают **I**, выход 80%, т. пл. 113—114° (из бзл. или водн. ацетона), хлоргидрат, т. пл. >270°. Смесь 2-окси-3-диэтиламинометил-5-аминобензилового спирта и **V** в слабокислой среде нагревают на кипящей водяной бане 2 часа, продукт р-ции растворяют в горячей воде, фильтруют, фильтрат подщелачивают NH_4OH, из основания получают пикрат IIIж, т. пл. 174—176° (разл.; из сп.). Сообщение XIII см. РЖХим, 1954, 44613. М. К.

6822. Исследование гетероциклических N-окисей. Получение и свойства N-окисей некоторых производных акридина. Пушкарева З. В., Варюхина Л. В., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 2, 257—260

Окислением соответствующих акридиновых оснований надбензойной к-той (молярное соотношение 1 : 1,3) в $CHCl_3$ (3—5 часа, ~18°) получены следующие N-окиси [последовательно приведены выход в %, т. пл. (разл.) в °С, в скобках р-ритель]: акридина (**I**), 50, 169 (50%-ный сп.); 9-хлоракридина, 52,0, 209 (сп.); 2-метокси-9-хлоракридина, 54,5, 200 (сп.); 3-нитро-9-хлоракридина, 40,5, 233—234 ($C_6H_5NO_3$ или сп.); 2-метокси-6,9-дихлоракридина (**II**), 63,0, 236 (сп. или C_5H_5N). **II** выделяется из реакционной смеси в виде осадка. Для выделения остальных окисей отгоняют в вакууме $CHCl_3$, остаток обрабатывают 5%-ным р-ром NH_3 и перекристаллизовывают из C_5H_5N, а затем из спирта. Окислением акрихина получена 10,ω-N,N-диокись акридина, хлоргидрат, выход 57,0%, т. пл. 184—185° (моногидрат, разл., из подкисленной воды). Установлено, что в N-окисях атом Cl в положении 9 менее подвижен, чем в соответствующих основаниях. Так **II**, в отличие от основания, не обменивает Cl на C_6H_5O-группу при сплавлении с фенолом. Обмен происходит лишь при нагревании с C_6H_5ONa в абс. спирте. Полученная при этом N-окись 2-метокси-6-хлор-9-феноксиакридина (выход 73,5%, т. пл. 178°) нагреванием с 2-амино-5-диэтиламинопентаном в феноле превращена в N-окись акрихина, красные кристаллы, т. пл. 125° (неочищ.), легко осмоляется, хлоргидрат, т. пл. 211—212° (дигидрат, разл., из подкисленной воды). N-окиси с Cl в положении 9, в отличие от **I**, не образуют кристаллич. хлоргидратов при пропускании HCl в р-ре C_6H_6, а также не дают фталатов и пикратов, что характерно для N-окисей ряда пиридина и хинолина. В. З.

6823. Синтез 1-аза-адамантана. Лукеш, Галик (Synthesa 1-aza-adamantanu. Lukeš Rudolf, Galik Vlastimil), Chem. listy, 1954, 48, № 6, 858—864 (чеш.); Сб. Чехосл. хим. работ, 1954, 19, № 4, 712—715 (англ.; резюме русс.)

1-аза-адамантан (**I**) получен из мезитилена (**II**): 20 *мл* воды кипятили (2 часа) со 100 *г* $KMnO_4$ в 500 *мл* воды; получена тримезиновая к-та (**III**), выход 48%, т. пл. 280° (из воды). 10 *г* **III** кипятили 1 час в 150 *мл* абс. спирта насыщ. HCl (газом); по упаривании получен этиловый эфир тримезиновой к-ты (**IV**), выход 73,6%, т. пл. 135° (из сп.). Гидрированием (20 час., 465 *мл* H_2) 2 *г* **IV** в 10 *мл* лед. CH_3COOH над Pt (из PtO_2) получен этиловый эфир гексагидротримезиновой к-ты (**V**), выход 91,8%, т. кип. 217—218°/10 *мм*, 151°/1 *мм*, т. пл. 36—37°, омылением **V** получена гексагидротримезиновая к-та (**VI**), т. пл. 216° (из воды). 1,5 *г* **V** в 15 *мл* сухого эфира приливали (30 мин.) к 0,8 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* сухого эфира; после кипячения (30 мин.), разложения 1 *мл* воды и 6 *мл* 10%-ной H_2SO_4, отгонки р-рителя и перегонки продукта р-ции в вакууме получен гексагидромезицерин (**VII**), выход 69%, т. кип. 175°/0,5 *мм*, т. пл. 102—103° (из диоксана). 0,9 *г* **VII** нагревали (на кипящей бане 10 час.) с 16 *мл* 27%-ной HBr в лед. CH_3COOH (в запаянной трубке), после разбавления водой, экстракции продукта р-ции $CHCl_3$ и отгонки р-рителя получен ω, ω', ω''-трибромгексагидромезитилен (**VIII**), выход 85,5%, т. пл. 56—57° (из CH_3OH). 1,5 *г* **VIII** нагревали в запаянной трубке при 145° с 12 *мл* 20%-ного р-ра NH_3 в CH_3OH; после многократного упаривания досуха и растворения в абс. спирте сухой остаток растворен в 2 *мл* воды, добавлено 5 *г* *n*-толуолсульфохлорида и при 80° к р-ру добавлено 30 *мл* 15%-ного NaOH; р-р перегнан с паром, выход **I** (определен титрованием 2 н. HCl) 14,2%, пикрат **I**, т. пл. 300—301° (из воды); разложением пикрата конц. HCl получен хлоргидрат **I**; свободный **I** выделен 2 н. NaOH, очищен возгонкой, т. пл. (в запаянном капилляре) 257—258°. Л П



6824. Действие ароматических тиофенолов и дисульфидов на 1-фенил-3-метилпиразолон. Анджелини, Мартани (Azione dei tiofenoli e dei disolfuri aromatici sull'1-fenil-3-metilpirazolone. Angelini Carlo, Martani Alfio), Ann. chimica, 1955, **45**, № 2—3, 156—161 (итал.)

При действии замещ. тиофенолов (**I**) на 1-фенил-3-метилпиразолон (**II**) выделяется водород и образуются 1-фенил-3-метил-4-арилтиопиразолоны (**III**). Взаимодействие **I** и **II** происходит через промежуточное образование соответствующих дисульфидов (**IV**), которые по радикальному механизму реагируют с **II**, давая **III** и **I**. Смесь 1 моля **I** и 1 моля **II** нагревают 1 час при 140—150°, обрабатывают 10%-ным NaOH небольшое кол-во **IV**, отфильтровывают при подкислении фильтрата HCl (к-той), выпадает смесь **III** и **I**, последние удаляли растворением в спирте. Таким образом получены следующие **III**: из *n*-нитротиофенола получен 1-фенил-3-метил-4-(*n*-нитрофенилтио)-пиразолон (**V**), выход 100%, из *o*-нитротиофенола-1-фенил-3-метил-4-(*o*-нитрофенилтио)-пиразолон (**VI**), т. пл. 207° (из сп.); из *o*-аминотиофенола — 1-фенил-3-метил-4-(*o*-аминофенилтио)-пиразолон (**VII**), т. пл. 181° (из метанола), хлоргидрат, т. пл. 240—241°; из *n*-аминотиофенола — 1-фенил-3-метил-4-(*n*-аминофенилтио)-пиразолон (**VIII**), т. пл. 217—218° (из водн. сп.), хлоргидрат, т. пл. 232—233° (из сп.), выходы **VI**, **VII** и **VIII** умеренные. **VII** и **VIII** получены также восстановлением **V** и **VI** посредством $FeSO_4$. К суспензии 3,27 *г* **V** или **VI** в конц. NH_4OH прибавляют порциями р-р 19,5 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 30 *мл* воды, через 30 мин. фильтрат подкисляют HCl (к-той), получают **VII** (или **VIII**). К 1 молю расплавленного **VI** при 150° постепенно прибавляют 2,2 моля **II**, смесь растворяют в 10%-ном NaOH, фильтрат подкисляют HCl (к-той), от выделившегося осадка с паром отгоняют образовавшийся **I**, остаток представляет **III**. Этим методом получены следующие **III**: из *n,n'*-дихлордифенилдисульфида — 1-фенил 3-метил-4-(*n*-хлорфенилтио)-пиразолон, т. пл. 205° (из сп.); из *n,n'*-дибромдифенилдисульфида — 1-фенил-3 метил-4-(*n*-бромфенилтио)-пиразолон, т. пл. 221° (из сп.), из 2,4,2',4'-тетрахлордифенилдисульфида—1-фенил-3-метил-4-(2,4-дихлорфенилтио)-пиразолон, т. пл. 225° (из сп.); из *n,n'*-диметилдифенилдисульфида— 1-фенил-3-метил-4-(*n*-метилфенилтио)-пиразолон, т. пл. 212° (из сп.) (р-ция ведется при 165—170°); из *o,o*-диаминодифенилдисульфида — **VII**, из *n,n'*-диаминодифенилдисульфида — **VIII**. Все описанные **III** получены также взаимодействием Na-солей соответствующих **I** с 1-фенил-3-метил-4-бромпиразолоном (см. РЖХим, 1955, 55130). И. К.

6825. Соли 2-алкилтио-4,5-дигидроглиоксалина. Вильсон (2-alkylthio-4 : 5-dihydroglyoxalinium salts. Wilson Walter), J. Chem. Soc., 1955, Apr. 1389—1391 (англ.)

Некоторые соли 2-алкилтио-4,5-дигидроглиоксалина YSR·HX (I) и SS′-алкилиденбис-(2-*тио*-4,5-дигидроглиоксалина) YS—*n*—SY·2HX (II), где Y = NHCH$_2$CH$_2$N=C—, получены кипячением тетрагидро-2-тиоглиоксалина (III) и соответствующего галоидалкила или ω,ω′-дигалоидалкила в C_3H_7OH. I, II, соответствующие пикраты и основания могут быть применены для характеристики моно- и дигалоидалкилов. 4,08 *г* III, 6 *г* 1,10-дибромдекана в 50 *мл* C_3H_7OH кипятят 6 час., прибавляют немного эфира и получают 7,6 *г* II (*n*-—(CH$_2$)$_{10}$—, X-Br), т. пл. 174—176° (из сп.). Аналогично получены другие I и II. Значения pK_a определены электрометрически в 50%-ном спирте при 20—25° титрованием р-ром KOH. Получены следующие I (перечислены R, X, выход в %, т. пл. °C, p$K_{a,1}$, p$K_{a,2}$): CH_3, J, 98, 140—141° (основание т. пл. 100—102°, пикрат, т. пл. 177,5—178°), 8,9—; *н*-C_6H_{13}, основание, т. пл. 54—55°, —, —; *н*-$C_{16}H_{33}$, J, 41, 83,5—84, —, —; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$, 77, 172 (хлоргидрат), —, —; $C_6H_5CH_2$, Cl, 88, 169—171, 8,43, —; *n*-$O_2NC_6H_4CH_2$, Br, 85, 150—151 (основание, т. пл. 158°, хлоргидрат, т. пл. 191°), —, —; Получены следующие II (перечислены *n*, X, выход в %, т. пл. °C, p$K_{a,1}$, p$K_{a,2}$): (CH$_2$)$_2$, Br, 90, 275—276 (разл.), 8,97, 6,15; (CH$_2$)$_3$, Br, 87, 221—222, 9,57, 8,03; (CH$_2$)$_4$, Br, 93, 205, 9,33, 8 09; *о*-$CH_2C_6H_4CH_2$, Br, 86, 200—201, 8,88 7,53; (*n*-$CH_2C_6H_4)_2CH_2$, Cl, 88, 219, —, —. Г. К.

6826. Алкоксифенилированные гетероциклические соединения. Профт, Рунге, Бланке (Über alkoxyphenylierte heterocyclische Verbindungen. Profft E., Runge F., Blanke H. J.), J. prakt. Chem., 1954, **1**, № 1-2, 110—128 (нем.)

Чтобы выяснить, как влияет величина алкоксигруппы на физиологич. действие в-ва, синтезированы алкоксифенилированные производные пиразола (I), пиразолона (II), индола (III) и бензимидазола. Производные I общей ф-лы CH=C(R′)NHN=C—C_6H_4OR-*n* (IV) получены главным образом р-цией гидразингидрата (V) с 1,3-дикетонами *n*-ROC$_6$H$_4$COCH$_2$COCH$_3$ (VI), синтезируемыми посредством клайзеновской конденсации из *n*-ROC$_6$H$_4$COCH$_3$ (VII). К 5 *г* Na в 150 *мл* абс. эфира прибавляют при ~20° в течение 10—15 мин. смесь 0,2 моля VII (R = C_3H_7) (VIII) и 53,1 *г* этилацетата (VIIIa), по окончании р-ции смесь нагревают 10 мин. на паровой бане, на следующий день отделяют Na-производное, растворяют в 400 *мл* воды, обрабатывают CH_3COOH, извлекают эфиром и из эфирной вытяжки получают *n*-пропоксибензоилацетон (VIa), выход 45,8—51%, т. пл. 61° (из эф. или CH_3OH); оптимальное соотношение VIII : VIIIa = 1 : 2,5—3. Таким же способом получены другие VI (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C после кристаллизации из CH_3OH или эфира): CH_3, 44,2, 56,5; C_2H_5, 51,3, 44,5; *изо*-C_3H_7, 63,1, 73; *н*-C_4H_9, 51,4, 52,4; *изо*-C_4H_9, 49,8, 64; *н*-C_5H_{11}, 45,3, 67,5—68; *изо*-C_5H_{11}, 43,5, 58. Кипячением (30 мин.) р-ра 0,02 моля полученных описанным способом VI в 30 *мл* спирта с 1 *г* V получают следующие IV (перечисляются R, т. пл. в °C): CH_3, 116—117; C_2H_5, 144; *н*-C_3H_7, 114; *изо*-C_3H_7, 123; *н*-C_4H_9, 108—109; *изо*-C_4H_9, 118; *н*-C_5H_{11}, 98,5; *изо*-C_5H_{11}, 97; R′ во всех случаях-CH_3, выход 85—95%; кристаллизация из эфира или спирта. При конденсации V с *n*-пропоксибензоилацетальдегидом, наряду с IV (R=*n*-C_3H_7, R′ = H) (IX), выход 58,1%, т. пл. 80° (из эф.), в качестве побочного продукта образуется также α,β-*бис*-[β′-пропоксибензоилвинил]-гидразин, т. пл. 168—169° (из бзл.); последний при нагревании с к-тами превращается в IX. Синтез IX осуществлен также другим способом: VIII конденсируют с щавелевым эфиром (X), полученный этиловый эфир *n*-пропоксибензоилпировиноградной к-ты (XI) в р-ции с V превращается в этиловый эфир 3-(*n*-пропоксифенил)-пиразолкарбоновой-5 к-ты (XII); омыление XII приводит к свободной к-те (XIII), из которой декарбоксилированием получают IX. К р-ру CH_3ONa (из 4,7 *г* Na и 75 *мл* CH_3OH) добавляют при охлаждении 35,6 *г* VIII и затем 29,2 *г* X, оставляют на 20—24 часа, отделяют Na-производное, растворяют в 300 *мл* воды, разлагают H_2SO_4 и извлекают эфиром; выход XI 45%, т. пл. 41° (из эф.). К р-ру 0,05 моля XI в 30 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 2,5 *г* V (саморазогревание); выход XII 67%, т. пл. 133,5° (из сп.). Смесь 0,03 моля XII, 40 *мл* CH_3OH, 40 *мл* воды и 3,5 *г* KOH кипятят 3 часа, отделяют выпавшую при охлаждении К-соль XIII, растворяют в горячей воде и разлагают HCl, выход XIII 80%, т. пл. 222° (из разб. сп.). Нагреванием при 240—250° (2 часа) XIII превращают в IX, выход 56,6%, т. кип. 194—195°/1,7 *мм*, т. пл. 80° (из эф.). При конденсации VIa с CH_2O и пиперидином (XIV) получен β-пиперидино-*n*-пропоксипропиофенон (XV). Смесь 5,6 *г* хлоргидрата XIV (XVI), 2,3 *г* параформальдегида (XVII) и 50 *мл* абс. спирта нагревают до кипения, за 1 час, прибавляют 11 *г* VIa и под конец еще 1,5 *г* XVII, кипятят 2 часа, добавляют к охлажд. р-ру 150 *мл* и, после отделения невошедшего в р-цию XVI, еще 100 *мл* эфира, взбалтывают с водой, подщелачивают водн. слой, извлекают эфиром, многократно промывают эфир. р-р водой, сушат K_2CO_3 и насыщают сухим HCl (газом); кристаллич. осадок растворяют в $CHCl_3$ и, дробно осаждая эфиром, выделяют хлоргидрат XV, т. пл. 164—165° (из этилацетата). Хлоргидраты описанных IV плохо растворимы в воде и не пригодны для практич. применения. Из производных II синтезированы 1-(*n*-пропоксифенил)-2,3-диметилпиразолон-5 (XVIII) и 4-диметиламино-XVIII (XIX). Смесь 90 *мл* конц. HCl, 375 *мл* воды и 0,3 моля *n*-аминофенилпропилового эфира (XX) диазотируют при —3° р-ром 22,2 *г* $NaNO_2$ в 165 *мл* воды, диазораствор приливают при размешивании к р-ру 90 *г* безводн. Na_2SO_3 и 60 *г* 32%-ного NaOH в 675 *мл* воды (+230 *г* льда), осадок *n*-пропоксибензолдиазосульфоната Na растворяют в 500 *мл* воды и в горячий р-р вносят 40 *г* Zn-пыли и 50 *мл* конц. CH_3COOH; смесь нагревают при размешивании 15—20 мин. на паровой бане, фильтруют от Zn, выделяют *n*-пропоксифенилгидразинсульфонат Na, растворяют в 500 *мл* спирта, нагревают до 75°, прибавляют 75 *мл* конц. HCl, держат 15—20 мин. при 75°, фильтруют и из фильтрата выделяют хлоргидрат *n*-пропоксифенилгидразина (XXI), выход 58—64%, т. пл. 178° (разл., из сп.). При обработке XXI 20%-ным NaOH получают свободное основание (XXII), выход 99—100%, т. пл. 74—75°; получен *n*-пропоксифенилгидразон бензальдегида, выход 72%, т. пл. 95,5° (из сп.). Смесь 0,1 моля XXII и 13 *г* ацетоуксусного эфира нагревают 50—60 мин. на паровой бане; получают 1-(*n*-пропоксифенил)-3-метилпиразолон-5 (XXIII), выход 78—88%, т. пл. 132,5° (из CH_3OH). Смесь 0,125 моля XXIII, 18 *г* CH_3J и 30 *мл* CH_3OH нагревают при 110—120° 6 час. в запаянной трубке, отгоняют CH_3OH, остаток обрабатывают р-ром соды, растворяют в C_6H_6, высушивают и отгоняют; выход XVIII 80—87%, т. кип. 192—194°/0,2 *мм*, т. пл. 55°; хлоргидрат, т. пл. 160° (из хлф.-эф.). К р-ру 0,1 моля хлоргидрата XVIII в 200 *мл* воды прибавляют каплями при т-ре не >5° р-р 7 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* воды; получают 4-нитрозопроизводное XVIII (XXIV), выход 91—96%, т. разл. 163—165°. В смесь 200 *г* 30%-ной CH_3COOH и 100 *г* спирта вносят 0,1 моля XXIV, добавляют при охлаждении и перемешивании за 2—3 часа 35 *г* Zn-пыли, фильтруют от Zn, фильтрат вносят в смесь 11 *г* бензальдегида и 20 *мл* спирта; получают 1-(*n*-пропоксифенил)-2,3-диметил-4-бензальаминопиразолон-5 (XXV), выход 56,5%, т. пл. 139° (из сп.). При взбалтывании

XXV со смесью разб. HCl и эфира получают 1-(*n*-пропоксифенил)-2,3-диметил-4-аминопиразолон-5 (XXVI), выход 47,5% (на XXIV) или 84,2% (на XXV), т. пл. 99—100° (из бзл.). Смесь 0,04 моля XXVI, 5 *г* 90%-ного KOH, 11,4 *г* CH_3J и 10 *мл* CH_3OH нагревают в запаянной трубке при 90—100° 2 часа, отделяют KJ, отгоняют CH_3OH, остаток обрабатывают NaOH, извлекают C_6H_6, высушивают над K_2CO_3, отгоняют C_6H_6 и оставляют XIX кристаллизоваться, выход 35,5%, т. пл. 82—83° (из гексана). При фармакологич. испытании XVIII и XIX найдено, что XVIII является несколько более сильным анальгетиком, чем антипирин; XIX не обнаружил в сравнении с пирамидоном никаких преимуществ. В качестве исходного в-ва для синтеза производных III получен *n*-пропоксифенилгидразон этилового эфира пировиноградной к-ты (XXVII): в охлажд. до —2° р-р 28,8 *г* α-метилацетоуксусного эфира (XXVIII) в 50 *мл* спирта вносят при перемешивании в охлаждении 24 *г* 50%-ного р-ра KOH и к полученному таким образом K-производному XXVIII при хорошем охлаждении прибавляют диазораствор, приготовленный добавлением к смеси 0,2 моля XX, 40 *мл* конц. HCl и 100 *мл* воды р-ра 14 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* воды при т-ре не выше —3°; через 12—15 час. стояния при —15° маслообразный продукт р-ции растворяют при нагревании в небольшом кол-ве спирта, из которого по охлаждении кристаллизуется XXVII; выход 52—63%, т. пл. 95° (из сп.). В смесь 0,1 моля XXVII и 120 *мл* абс. спирта пропускают 2—2,5 часа ток сухого HCl (саморазогревание), фильтруют осадок, отмывают водой NH_4Cl; в остатке — этиловый эфир 5-пропоксииндолкарбоновой-2 к-ты (XXIX), выход 62—69%, т. пл. 128° (из сп.). Смесь 0,1 моля XXIX, 8 *г* 90%-ного KOH, 100 *мл* CH_3OH и 100 *мл* воды кипятят 3 часа и по охлаждении обрабатывают конц. HCl; получают 5-пропоксииндолкарбоновую-2 к-ту (XXX), выход 90—96%, т. пл. 162° (из разб. сп.); нагреванием при 200—210° (2 часа) XXX превращают в 5-пропоксииндол (XXXI), выход 65—75%, т. кип. 123—124°/0,4 *мм*, т. пл. 43°. Р-цией Манниха из XXXI получены 3-замещ. XXXI: к 0,02 моля охлажд. XXXI при перемешивании добавляют 1,7 *г* XIV, 2 *г* 30%-ного CH_2O и 3 *г* лед. CH_3COOH; образующееся масло растворяют в эфире, взбалтывают повторно с 1 н. HCl, кислый р-р подщелачивают и извлекают эфиром; получают 5-пропокси-3-(пиперидинометил)-индол, выход 58,7%, т. пл. 96,5° (из эф.). Аналогично получены другие 3-замещ. XXXI (перечисляются R в положении 3, выход в %, т. пл. в °C основания, т. пл. в °C хлоргидрата после кристаллизации из ацетона): $CH_2NCH_2CH_2CH_2CH_2$, 46,5, 124, 151 (разл.); $CH_2N(CH_3)_2$, 54, 125, 169—170 (разл.). К 0,05 моля *о*-фенилендиамина (XXXII) в 25 *мл* пиридина при размешивании и ледяном охлаждении каплями прибавляют 20 *г* *n*-пропоксибензоилхлорида (XXXIII), разбавляют 200 *мл* воды; получают N,N′-ди-(*n*-пропоксибензоил)-*о*-фенилендиамин (XXXIV), выход 86%, т. пл. 196° (из сп.). При нагревании XXXIV с конц. HCl (200°, 4 часа), вместо ожидаемого 2-(*n*-пропоксифенил)-бензимидазола (XXXV), получен 2-(*n*-оксифенил)-бензимидазол (XXXVI), выход 76,2%, т. пл. 286—287° (из ацетона); хлоргидрат, т. пл. 351—353° (из сп.). Строение XXXVI доказано его синтезом из XXXII и *n*-оксибензальдегида (XXXVII) через N-(*n*-оксибензаль)-*о*-фенилендиамин (XXXVIII): к р-ру 5,4 *г* XXXII в 10 *мл* спирта прибавляют р-р 6,1 *г* XXXVII; выход XXXVIII 70,8%, т. пл. 146—147° (из сп.); 7 *г* XXXVIII и 20 *мл* нитробензола нагревают до т-ры кипения и держат 1 мин.; выход XXXVI 32,4%. При употреблении вместо XXXVII *n*-пропоксибензальдегида, этим способом получают XXXV с выделением N-(*n*-пропоксибензаль)-*о*-фенилендиамина, выход 74%, т. пл. 73,5° (из сп.) или без выделения, выход XXXV 27,8—30,2%, т. пл. 228—229° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 253—254° (из сп.). XXXV синтезирован также другим способом: к р-ру 0,1 моля 2-нитроанилина в 50 *мл* пиридина прибавляют 20 *г* XXXIII, нагревают 1 час на паровой бане, разбавляют по охлаждении 200 *мл* воды; получают 2-нитроаналид *n*-пропоксибензойной к-ты (XXXIX), выход 67,5%, т. пл. 92° (из CH_3OH). Смесь 0,025 моля XXXIX, 50 *мл* воды и 100 *мл* конц. HCl нагревают до 100°, прибавляют при размешивании за 60—90 мин. 15 *г* Zn нагревают и размешивают еще 1 час, отделяют выпавший осадок хлоргидрата N-(*n*-пропоксибензоил)-*о*-фенилендиамина обрабатывают р-ром соды и извлекают эфиром свободное основание (XL), выход 62,7%, т.пл.135,5—136,5° (из сп.). Смесь 0,01 моля XL и 15 *г* $POCl_3$ нагревают 1 час на паровой бане, выливают в холодную воду, осадок отделяют, обрабатывают содой и разбавляют водой; выход XXXV 75,4%; обладает высокой бактерицидной активностью. А. Т.

6827. О продуктах конденсации пиридинкарбоновых кислот с 2,3-диаминонафталином. Бастич, Голубович (О кондензационим продуктима пиридин карбонских киселина са 2,3-нафталиндиамином. Бастић Б. Л., Голубовић В. Б.), Гласник Хем. друштва, 1953, кн. 18, № 4, 235—241 (серб.; резюме англ.)

Конденсация ангидрида хинолиновой к-ты (I) с 2,3-диаминонафталином (II) приводит к лактаму 2-[нафто-2′,3′ : 4,5-имидазил-(2)]-пиридинкарбоновой-3 к-ты (III) (о механизме р-ции см. Леко и Бастић, Гласник, Хем. друштва, 1948, 13, 203). Строение III подтверждено гидролизом до 2-[нафто-2′,3′ : 4,5-имидазил-(2)]-пиридинкарбоновой-3 к-ты (IV) с последующим декарбоксилированием IV до 2-[нафто-2′,3′ : 4,5-имидазил (2)]-пиридина (V), который идентифицирован непосредственным сравнением с V, полученным конденсацией пиколиновой к-ты (VI) с II. 3-[нафто-2′,3′:4,5-имидазил-(2)]-пиридин (VII), полученный конденсацией никотиновой к-ты (VIII) с II по свойствам отличается от V. При нагревании IV с $(CH_3CO)_2O$ (IX) вновь образуется III. Таким образом, в соответствии с данными Леко и Бастича (см. ссылку выше) при конденсации I с II, в первую очередь, реагирует α-COOH-группа, β-COOH-группа участвует только в образовании лактамного кольца. Смесь хорошо измельченных 0,3 *г* VI и 0,39 *г* II сплавляют при 145—180°, 4,5 мин., продукт растворяют в разб. HCl и горячий фильтрат слабо подщелачивают разб. NH_4OH, получают V, выход 40,6%, т. пл. 219—220° (из водн. сп.). Аналогично V из 0,3 *г* VIII и 0,39 *г* II (230—250°, 30 мин.) получают VII (продукт р-ции растворяют в кипящем IX, кипятят 5 мин., к горячему фильтрату прибавляют разб. NH_4OH, осадок растворяют в 30 *мл* CH_3OH, р-р разбавляют водой), выход 52%, т. пл. 296—297°. Из 1,1 *г* I и 1 *г* II аналогично VII (136—180°) получают III (продукт, выделившийся из IX после охлаждения, растворяют в C_6H_6, упаривают, отделяют аморфный осадок), выход 30%, т. пл. 320° (из IX), 0,35 *г* III растворяют в 30 *мл* 25%-ного KOH при нагревании, фильтрат разбавляют водой до 100 *мл* и осторожно добавляют разб. HCl, получают IV, выход 40%, т. пл. 284° (из водн. сп.). При 290° IV декарбоксилируется и дает V, а при умеренном нагревании IV и IX образуется III. Х. Г.

6828. Исследование пиримидина. Молекулярная перегруппировка 4-метил-5-этил-2, 6-диметоксипиримидина. Цзи Юй-фын, Лин Юй-чэн ([illegible]的研究:4-甲基-5-乙基-2,6-二甲氧基[illegible]定的分子重排作用. 紀育灃, 凌育宸), 化學學報, Хуасюэ сюэбао 1954, 20, № 1, 84—91 (кит.)

Исследованы условия перегруппировки лактимной и лактамной форм пиримидиновых соединений. 4-метил-5-этил-2,6-диметоксипиримидин (I) синтезирован следующим путем: 4-метил-5-этил-2-тиоурацил кипятят

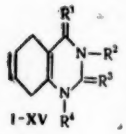
с водн. р-ром $ClCH_2COOH$ и получают 4-метил-5-этилурацил (II), выход 81%, т. пл. 236°. При р-ции II с $POCl_3$ и PCl_5 образуется 4-метил-5-этил-2,6-дихлорпиримидин(III), выход 79%, т. пл. 33°, который, реагируя с алкоголятами натрия в соответствующем спирте, превращается в 4-метил-5-этил-2,6-диалкоксипиримидины. Получены в-ва общей ф-лы $C(CH_3)=C(C_2H_5)C(R)=NC(R)=N$ (перечисляется шифр, R, т. кип. °С/*мм*): I, OCH_3, 107/7, 113/13, 115/15, 125/18; II, OH, —; III, Cl, 145/23, 130/10, OC_2H_5, 143/20; OC_3H_7, 131/5; OC_3H_7-*изо*, 114/5; OC_4H_9, 175/7; OC_4H_9-*изо*, 155/5; OC_5H_{11}-*изо*, 170/5; C_6H_5, 221/3. При 280—290° I легко изомеризуется в устойчивый 1,3,4-триметил-5-этил-2,6-диоксипиримидин (IV), т. пл. 99—100°, т. кип. 190°/7 *мм*. При действии CH_3J в качестве катализатора после 240 час. стояния при ~20° I частично превращается в 2-окси-3,4-диметил-5-этил-6-метоксипиримидин (V), т. пл. 81°, который в конц. HCl гидролизуется в 3,4-диметил-5-этилурацил, т. пл. 170—171°. V устойчив при 280—290°, нагревание 6 час. при 335—350° ведет к изомеризации в IV. С.-К.

6829. Синтез ди-(6-амино-2,4-диоксипиримидинил-5)-дисульфида. Баркер, Лути (The synthesis of di-(6-amino-2,4-dihydroxypyrimidin-5-yl disulphide. Barker G. R., Luthy Nydia G.), Chemistry and Industry, 1955, № 31, 983 (англ.)

С целью получения соединений с двумя остатками 6-аминоурацила в молекуле, обладающих тормозящим действием на рост опухолей синтезирован ди-(6-амино-2,4-диоксипиримидинил-5)-дисульфид (I). Попытка синтезировать I взаимодействием 6-амино-5-бром-2,4-диоксипиримидина (II) с тиомочевиной и последующим гидролизом промежуточного продукта, аналогично получению ди-(2,4,6-триоксипиримидинил-5)-дисульфида из 5-бром-2,4,6-триоксипиримидина, приводит к образованию моносульфида. Взаимодействием II с Na_2S_2 в 95%-ном спирте получают Na-соль I и подкислением ее щел. р-ра выделяют I, т. пл. >360°, $\lambda_{макс}$ (в 0,1 н. NaOH) 269, 335 *мμ* (lg ε 4,33, 3,66), (в 0,1 н. HCl) 264, 318 *мμ* (lg ε 4,20, 3,58). Na-соль I выделяют осаждением щел. р-ра спиртом. Свежеприготовленный р-р I в 0,1 н. NaOH характеризуется потенциалами полуволн $E_{1/2}$ — 0,32 и —0,52 *в*; при стоянии р-ра эти значения меняются. Т. К.

6830. Изучение конденсации N, N′-диарилпроизводных тиомочевины с циклогексаноном. Синтезы новых соединений типа 1,3-диарил-2,4-дитиокетооктагидрохиназолина. III ё н (Studia nad kondensacją N, N′-dwuarylo-pochodnych tiomocznika z cykloheksanonem. Synteza połączeń typu 1,3-dwuarylo-2,4-dwutioketo-oktahydrochinazoliny. Schoen Jadwiga), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2—3, 549—566 (польск.; резюме англ., русс.)

При конденсации N,N′-диарилпроизводных тиомочевины с циклогексаноном, наряду с 9-ариламино-1,2,3,4-тетрагидроакридонами, получают 1,3-диарил-2,4-дитиокето-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохиназолины — в-ва слабо основного характера, растворимые в конц. к-тах. Конденсацию ведут в масляной бане, время и т-ра зависят от вступающих в р-цию компонентов. Получены новые в-ва (I—III) (приведены время в час., т-ра конденсации и т-ра пл. в °С): I $R^1=R^3=S$, $R^2=R^4=C_6H_5$, 5—7, 150—300, 289—290 (из лед. CH_3COOH); II $R^1=R^3=S$, $R^2=R^4=n=C_6H_4-CH_3$, 5, 145—230, 254—255 (из лед CH_3COOH); III $R^1=R^3=S$, $R_2=R_4=n=C_6H_4\cdot OCH_3$, 7,5, 150—230, 288—289 (из лед. CH_3COOH, затем бзл.). В полученных в-вах атомы S последовательно замещаются на O под действием HgO в лед. CH_3COOH с образованием (IV—IX): IV $R^1=O$, $R^3=S$, $R^2=R^4=C_6H_5$, т. пл. 269—271° (из CH_3COOH); V $R^1=O$, $R^3=S$, $R^2=R^4=n=C_6H_4\cdot CH_3$, т. пл. 210—211° (из сп.); VI $R^1=O$, $R^3=S$, $R^2=R^4=n=C_6H_4OCH_3$, т. пл. 239—240° (из сп.); VII $R^1=R^3=O$, $R^2=R^4=C_6H_5$, т. пл. 191—193° (из сп.); VIII $R^1=R^3=O$, $R^2=R^4=n=C_6H_4\cdot CH_3$, т. пл. 211—212°; IX $R^1=R^3=O$, $R^2=R^4=n=C_6H_4\cdot OCH_3$, т. пл. 197—198° (из сп.). Конденсацией I с этиловым эфиром тетрагидроантраниловой к-ты при 150—200° 2—3 часа получают 3-арил-2-тиокето, 4-кетооктагидрохиназолины (X—XII): X $R^1=O$, $R^2=C_6H_5$, $R^3=S$, $R^4=H$, т. пл. 308—309° (из C_6H_6); XI $R^1=O$, $R^2=n=C_6H_4CH_3$, $R^3=S$, $R^4=H$, т. пл. 316—318° (из сп.); XII $R^1=O$, $R^2=n=C_6H_4\cdot OCH_3$, $R^3=S$, $R^4=H$, т. пл. 276—278 (из сп). Атом S в этих соединениях легко замещается на O под действием щел. р-ра $KMnO_4$, образуя (XIII—XV): XIII $R^1=R^3=O$, $R^2=C_6H_5$, $R^4=H$, т. пл. 265—266° (из бзл.); XIV $R^1=R^3=O$, $R^2=n=C_6H_4CH_3$, $R^4=H$, т. пл. 304—305° (из сп.); XV $R^1=R^3=O$, $R^2=n=C_6H_4\cdot OCH_3$, $R^4=H$, т. пл. 249—250° (из сп. или воды). Б. Б.



I-XV

6831. Синтезы в ряду пурина. Сообщение VI. Синтезы с 4- и 5-аминоурацилом. Бредерек, Эденхофер (Synthesen in der Purinreihe. VI. Mitteilung: Synthesen mit 4- und 5-Amino-uracil. Bredereck Hellmut, Edenhofer Albrecht), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1306—1312 (нем.)

Сделана попытка распространить р-цию 5-сульфаминоурацила (I) с формамидом (II), приводящую к ксантину (III) (Fischer F. G. и др., Chem. Ber., 1952, **85**, 752) на 5-сульфамино-3-метил- (IV), 5-сульфамино-1,3-диметилурацил (V) и 4-сульфаминоурацил (VI). Как и ожидалось, IV с II дает 3-метилксантин (VII), с ацетамидом (VIII) —3,8-диметилксантин (IX), а с мочевиной— 3-метилмочевую к-ту (X). В отличие от этого р-ция V с II или VIII останавливается на стадии образования 5-формиламино- (XI) и 5-ацетамино-1,3-диметилурацила (XII), которые для идентификации гидролизованы до 5-амино-1,3-диметилурацила (XIII). VI с II также образует лишь 4-формиламиноурацил (XIV), который более легко получается действием II на 4-аминоурацил (XV). Метилирование XIV приводит к 4-формиламино-1,3-диметилурацилу (XVI), который также может быть получен действием II на 4-амино-1,3-диметилурацил (XVII). XVI нитрозированием с последующим восстановлением $Na_2S_2O_4$ превращен в 4-формиламино-5-амино-1,3-диметилурацил (XVIII), который при нагревании с NaOH дает теофилин (XIX). Авторы упростили синтез III из XV по Траубе: нитрозирование, восстановление и замыкание цикла проводятся (в формамиде) без выделения промежуточных продуктов р-ции с выходом 70—75%. Этим же путем их XVII, 2-*тио*-4-аминоурацила (XX), 2-метилмеркапто-4-амино-6-оксодигидропиримидина (XXI) и его 1-метильного производного (XXII) получены соответственно XIX, 2-тиоксантин (XXIII), 2-метилмеркапто-6-оксодигидропурин (XXIV) и его 1-метильное производное (XXV). В этих синтезах на стадии восстановления нитрозосоединения образуются 5-формиламинопроизводные, что было подтверждено на примере XVIII (выход 62—70%, т. пл. 253° (из воды)). Так как CHO- группа в XVIII легко отщепляется при нагревании с 15—20%-ным р-ром HCl в CH_3OH, этот путь является удобным для получения 4,5-диамино-1,3-диметилурацила (XXVI) (выход 80%; т. пл. 207—208°, (разл.)). 2 *г* IV и 10 *мл* II кипятят 40 мин., осадок VII очищают, переосаждая из р-ра в 2 н. NaOH добавлением CH_3COOH, выход 85%; перхлорат, т. пл. 227° (разл.). Аналогично из IV и VIII получают IX (избыток VIII удаляют горячей водой), выход 70%, т. разл. >350°; перхлорат, т. пл. 265°. 2 *г* IV и 20 *г* мочевины нагревают (40 мин., 210°) и, по предыдущему, получают X; очищают, как в случае VII, выход 85%. 5 *г* V, 25 *мл*

II и 5 *мл* HCOOH кипятят 1 час, из фильтрата частичным упариванием в вакууме выделяют **XI**, выход 70%, т. пл. 204° (из воды). Аналогично из **V** и **VIII** получают **XII**; к еще горячему плаву добавляют воду, из фильтрата $CHCl_3$ извлекают **XII**, выход 50—60%, т. пл. 219—220° (из сп.). **XI** и **XII** гидролизуют кипячением 1 час с 20 *мл* 15—20%-ного р-ра HCl в CH_3OH, выход **XIII**·HCl 70%, т. пл. 289—290° (разл.); основание, т. пл. 234°. 2,5 *г* NH_4-соли **VI** и 12 *мл* **II** кипятят 40 мин. и получают **XIV**, который очищают, как в случае **VII**, выход 0,6 *г*. **XIV** получен также кипячением 1 час смеси 30 *г* **XV**, 100 *мл* **II** и 5 *мл* HCOOH, выход 75—80%. Суспензию 25 *г* **XIV** в 100 *мл* воды переводят в р-р добавлением 25%-ного NaOH и затем метилируют (35°, ~2 час.) 80 *г* $(CH_3)_2SO_4$, поддерживая pH 8—9. Подкислением CH_3COOH осаждают **XVI**, выход 45%, т. пл. 328—330° (из водн. HCOOH). Горячий р-р 5 *г* **XVI** в 40 *мл* HCOOH нитрозируют, добавляя за 10 мин. 2 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды. Смесь нагревают (100°) до прекращения выделения газа и затем восстанавливают (80°, 10 мин.), добавляя 0,5—1 *г* $Na_2S_2O_4$. После охлаждения получают **XVIII**, выход 40%, т. пл. 315—316° (из сп.). При охлаждении формамидного р-ра получают 4-амино-5-формиламино-1,3-диметилурацил, выход 62—70%, т. пл. 253° (из воды). **XVIII** при нагревании с 2 н. NaOH превращается в **XIX**, а с р-ром HCl в CH_3OH — в хлоргидрат 4,5-диамино-1,3-диметилурацила. К 10 *г* **XII** и 4,5 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* **II** прибавляют (10 мин., 60°) 10 *мл* HCOOH, нагревают до 100° и восстанавливают 1,5—2 *г* $Na_2S_2O_4$. Смесь выдерживают 30 мин. при 180—200°, охлаждают и из фильтрата $CHCl_3$ извлекают **XIX**, выход 78—87%, т. пл. 270° (из сп.). К 10 *г* **XV** и 5 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* **II** при 50° добавляют смесь 5 *мл* HCOOH и 20 *мл* **II** и затем по предыдущему получают **III**, выход 65—75%, очищают как **VII**. Аналогично **XX** переводят в **XXIII** (нитрозируют 1 час при $\leqslant 10°$ и затем выдерживают 1 час при ~0°), выход 70%, желтый порошок, **XXI** превращают в **XXIV**, выход 43—50°, т. разл. 310°, а **XXII** в **XXV**, выход 40%, т. пл. 273—276° (из воды). **XXIII**-**XXV** в р-ре 2 н. NaOH метилируют добавлением (40°, 1 час) $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне при pH 9 (прибавление 2 н. NaOH) и получают 2-метилмеркапто-6-оксо-1,7-диметилдигидропурин (**XXVII**), т. пл. 246—248° (из воды). С целью идентификации **VII** частичным метилированием переведен в теобромин, т. пл. 330°, **X** метилируют до 1,3,7,9-тетраметилмочевой к-ты, т. пл. 226°, **III** до кофеина, т. пл. 234°, а **XXIII** превращают в гипоксантин, который метилируют до диметилгипоксантина, т. пл. 254°. **XXIV**, **XXV** и **XXVII** гидролизуют 20%-ной HCl соответственно до **III**, 1-метилксантина и 1,7-диметилксантина, которые при метилировании дают кофеин. 10 *г* 5-сульфаминоурацила (**XXVIII**) в водн. NaOH метилируют р-ром 24 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в CH_3OH при pH 7—8 и, как в случае **XVI**, получают **V**, выход 84%, т. пл. 253° (разл., из р-ра в NH_4OH добавлением CH_3COOH). Аналогично из **XXVIII** метилированием 1 молем $(CH_3)_2SO_4$ (40°, 90° мин., pH 8) в водн. NaOH получен **IV**, выход 70%, т. пл. 264° (разл.). **IV** и **V** синтезированы, кроме того, соответственно из 3-метил-(**XXIX**) и 1,3-диметил-5-нитроурацила (**XXX**) восстановлением $Na_2S_2O_4$. **XXIX** получен из 10 *г* К-соли нитроурацила метилированием (как в случае **IV**, pH 8—9) при помощи 6,5 *г* $(CH_3)_2SO_4$, выход 75%, т. пл. 254—255° (из воды). **XXX** получен аналогично **V**, исходя из 12 *г* нитроурацила и 50 *г* $(CH_3)_2SO_4$, выход 85%, т. пл. 155°. К 0,2 моля 4-аминоурацила в 200 *мл* CCl_4 прибавляют (1 час, 0°) 30 *г* $HOSO_2Cl$, перемешив. еще 2 часа при ~18° и 2 часа при ~100°. В осадке — **VI**, выход 80—85%, т. разл. 280° (из NH_4-соли + HCl (к-та)). Сообщение V см. РЖХим, 1954, 39499. **В. З.**

6832. Несимметрично замещенные пиперазины. VII. **Харфенист** (Unsymmetrically-substituted piperazines. VII. Harfenist M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 19, 4991—4993 (англ.)

С целью испытаний в качестве антигельминтиков против *Syphacia obvelata* получены несимметричные 1,4-замещ. пиперазины. Перечисляются заместитель-1, заместитель-4, метод синтеза, время р-ции, т-ра р-ции, выход, т. кип. основания, соль и ее т. пл.: CH_3—, NO, обработкой 1-метилпиперазина (I) HNO_2 в водн. р-ре, 30 мин., от —5 до 0°, 93%, 93—95°/8 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 166—167° (сп.-эф.); CH_3—, —$CONH_2$, из I и нитромочевины в водн. р-ре, 10 мин. при 60°, 10 мин. нагревают до 100° и 10 мин. при 100°, 76%, т. пл. основания 121° (бзл); CH_3—, —COC_6H_5, из I р-цией Шоттен—Бауманна в водн. р-ре, 15 мин., 0°, 75%, 114—116°/0,04 *мм*, иодметилат, т. пл. 142,5—143° (95%-ный сп.-абс. сп.); *н*-C_8H_{17}-, *п*-$NO_2C_6H_4CO$—, (р-цией Шоттена—Бауманна в водн. р-ре), 10°, 1,5 часа, хлоргидрат, т. пл. 201,5—202° (диоксан); *н*-C_8H_{17}—, *п*-$NH_2C_6H_4CO$—, восстановлением H_2 по Адамсу предыдущего пиперазина в 95%-ном спирте, 45 мин.; 22—28°, 59%, хлоргидрат, т. пл. 220° (95%-ный сп.); *н*-C_9H_{19}—, $COOC_2H_5$, р-цией 1-нонилпиперазина с хлоругольным эфиром с последующей обработкой C_2H_5ONa в абс. спирте, 1 час при кипении, 59%, хлоргидрат, т. пл. 187—190° (этилацетат); $HC{\equiv}CCH_2$—, —$COOC_2H_5$ р-цией 2 молей амина с 1 молем галоидопроизводного в абс. эфире, 3 часа, при кипении, 98%, 88—89%/0,03 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 174,3—175° (сп.-этилацетат-эф.); $C_6H_5CH_2$—, $HOCH_2CH(OH)CH_2$— (в сп.), 1 моль C_2H_5ONa на 1 моль галоидопроизводного, 10 час., при кипении, 58%, 143—160°/0,2 *мм*, дихлоргидрат, т. пл. 234—236° (95%-ный сп.); **H**—, $HOCH_2CH(OH)—CH_2$ — восстановлением H_2 на 5% Pd/C предыдущего пиперазина в 95%-ном CH_3OH, 1 час, 22—28°, 93%, 101—103°/01 *мм*, дихлоргидрат, т. пл. 169—171° (CH_3OH, 95% CH_3OH); $C_6H_5CH_2$—, —$CH(CH_3)COOC_2H_5$, р-цией 1 моля амина и 1 моля бромэфира в присутствии K_2CO_3 в 95%-ном спирте, 26 час., при кипении, 74%, 105—111°/0,2 *мм*, дихлоргидрат, т. пл. 217,5—218,2° (сп.-эф.); **H**—, —$CH(CH_3)CH_2OH$, восстановлением H_2 на 5% Pd/C при встряхивании предыдущего соединения в 95%-ной CH_3OH, 1 час, 45°, 82%, дихлоргидрат, т. пл. 203—203,5° (CH_3OH-эф.); $C_2H_5OOCCH(CH_3)$—, —$COOC_2H_5$, р-цией 2 молей амина на 1 моль галоидопроизводного в смеси ацетона и C_6H_6, 18 час., при кипении, 74%, 108°/0,7 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 140,5—141,5° (сп.-эф.); $HOOCCH(CH_3)$—, —H, гидролизом предыдущего пиперазина в р-ре Ba $(OH)_2$, 16 час., при кипении, 82%, основание, т. пл. 270° (разл., водн. изопропил. сп.); SC = CC = C — CH_2,—$COOC_2H_5$, р-цией 2 молей амина с 1 молем галоидопроизводного в ацетоне, 48 час., 22—28°, 73%, 122—134°/0,4 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 217—217,5° (сп.-бзл.-эф.). Получена 2-амино-4-пиперазин-масляная к-та (**II**) с целью испытаний в качестве антиметаболита гистидина. Р-цией 1-β-оксиэтил-4-карбэтоксипиперазина (**III**) с $SOCl_2$ получен 1-β-хлорэтил-4-карбэтоксипиперазин (**IV**), который с α-ацетамидомалоновым эфиром (**V**) с последующим гидролизом дает **II**. К р-ру 0,25 моля **III** в 150 *мл* абс. эфира добавляют 15 мин. р-р 0,3 моля $SOCl_2$ в 300 *мл* абс. эфира, по окончании р-ции смесь нагревают 6 час. и оставляют на 12 час. Осадок отделяют промывают эфиром, выход **IV** 65 *г*, т. пл. 194° (эф.-сп.). К р-ру 0,173 моля К в 150 *мл* сухого *трет*-бутилового спирта добавляют 0,143 моля **V** при т-ре несколько выше т-ры замерзания р-рителя. К смеси добавляют 15 мин. суспензию 0,157 моля **IV** в 150 *мл* сухого *трет*-бутилового спирта, кипятят 8 час., оставляют на 12 час., фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме и получают сироп, который нагревают 3 дня с 450 *мл* воды и 450 *мл* конц. HCl. Р-ритель сливают с масла, оно кристаллизуется, т. пл.

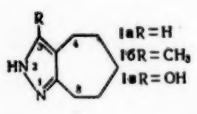
258—259° (разл.) (медленное нагревание) или т. пл. 278—281° (разл.) (быстрое нагревание) из водн. спирта или из водн. спирта-этилацетата. На примере 2-(4-бензилпиперазин)-пропанола (VI) разработан метод отделения водорастворимых спиртов пиперазинового ряда от неорганич. солей. Восстановление 0,112 моля этилового эфира 2-(4-бензилпиперазин)-пропионовой к-ты 0,2 молями $LiAlH_4$ в эфире проводят обычным путем. После кипячения 5 час. р-р разлагают 18 *мл* воды, перемешивают 10 мин. и добавляют 5 мин. 9 *г* сухого льда, фильтруют, осадок промывают эфиром. После удаления р-рителя перегонкой получают VI, выход 86%, т. кип. 111—130°/0,3 *мм*, дихлоргидрат, т. пл. 239,8 (разл.; из абс. сп.). Определены значения pK_a из pH средней точки кривой титрования HCl водн. р-ров 1-метил-4-нитрозопиперазина (5,93), 1-метил-4-бензоилпиперазина (6,78), 1-пропаргил-4-карбэтоксипиперазина (5,44) и 1-метил-4-карбэтоксипиперазина (VII) (7,31). Замена C_6H_5CO- или NO-групп на $COOC_2H_5$ увеличивает pK_a в VII. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 856. М. Р.

6833. Изучение феназинов. 3. Реакция Воля-Ауэ для *м*-нитронизола и *м*-анизидина. Ёсиока (ファナチンの研究. 第3報. メタニトロアニソール及びメタアニシジンのWohl-Aue反應. 吉岡一郎,) 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 1, 23—25 (япон.)

Конденсация анилина (I) с *м*-нитроанизолом (II) по Волю-Ауэ приводит к образованию 1-метоксифеназина (III), 10-N-окиси 2-метоксифеназина (IV) и 5-N-окиси 1-метоксифеназина (V) в отношении 7 : 2 : 1. Конденсация нитробензола (VI) с *м*-аминоанизолом (VII) дает III и 5-окись 2-метоксифеназина (VIII) в отношении 2 : 1. Таким образом, конденсация по Волю-Ауэ проходит легче в орто-положение к OCH_3-группе, чем в пара. Строение V подтверждено встречным синтезом: окислением III посредством H_2O_2. Строение VIII подтверждено превращением в 2-метоксифеназин (IX). 5 *г* I, 5 *г* II, 15 *г* KOH и 100 *мл* толуола кипятят 7 час., р-ритель удаляют, остаток обрабатывают NH_4OH, остаток (выход 29%) хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3, выделяют из фракций 1—3 1 *г* III, т. пл. 170—171° (из лигр.), 5—6 0,2 *г* IV, т. пл. 175—176° (из лигр.), и из фракций 7—10 0,1 *г* V, т. пл. 204° (из лигр.). 0,5 *г* III 20 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают при 50° 20 час., разбавляют водой, получают V. 5 *г* VII, 5 *г* VI, 15 *г* KOH, 100 *мл* толуола кипятят 7 час., аналогично вышеописанному выделяют 1,3 *г* III и 0,6 *г* VIII, т. пл. 176—177° (из лигр.); при кипячении (1 час) с лед. CH_3COOH VIII переходит в IX. Л. Я.

6834. О гексагидро-1,2-диазаазуленах. Бухта, Кранц (Über Hexahydro-1,2-diaza-azulene. Buchta Emil, Kranz Joachim), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 2, 77 (нем.)

Описан синтез гексагидро-1,2-диазаазулена и его производных (Ia—в). Для получения Ia 2-оксиметиленциклогептанон (II) конденсируют с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (III), выход 73,5%, после перегонки в высоком вакууме т. пл. 66—67° (из петр. эф.). Аналогично действием III на 2-ацетилциклогептанон (IV), т. кип. 107,5 — 110°/10 *мм*, синтезируют Iб. Исходный IV получают из циклогептанона и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии BF_3 с выходом 62%. Из этилового эфира циклогептанон-1-карбоновой-2 к-ты (V-к-та) и III получают Iв, выход 70%, кристаллы (из C_4H_9OH). 3,3′-*бис*-гексагидро-1,2-диазаазулен синтезируют нагреванием семикарбазона нитрила V (получение нитрила см. Cook J. и соавторы, J. Chem. Soc., 1948, 169) с 10%-ным р-ром $(COOH)_2$, т. пл. 239—240° (из смеси пиридин + вода; 1 : 1). В. Я.



6835. Этаноламинные производные вицинального триазола. Стейн, Д'Антони (Derivati etanolamminici del triazolo vicinale. Stein M. L., D'Antoni), Farmaco Ed. scient., 1955, **10**, № 5, 235—242 (итал.; резюме англ.)

В поисках в-в с мидриатич. активностью синтезированы хлоргидраты α-(2-фенил-1,2,3,2H-триазол-4)-β-метиламиноэтанола (I) и α-(2-фенил-1,2,3, 2H-триазол-4)-β-этиламиноэтанола (II) по общей схеме: $RCOCl \xrightarrow{CH_2N_2} \rightarrow RCOCHN_2 \xrightarrow{HBr} RCOCH_2Br \xrightarrow{R'NH_2} RCOCH_2NHR' \rightarrow RCH(OH)CH_2NHR'$, где R=1,2,3,2H-триазол-4, а R′=CH_3 или C_2H_5. I имеет миадритич. активность, большую, чем у *п*-алкиламиноэтанолов ряда дифенила, но меньшую, чем у *п*-алкиламиноэтанолов ряда дифенилметана. Приведены кривые поглощения в УФ-области для I, II, хлоргидратов 2-фенил-1,2,3, 2H-триазол-4-метиламинометилкетона (III), 2-фенил-1,2,3,2H-триазол-4-этиламинометилкетона (IV), амида 2-фенил-1,2,3,2H триазолкарбоновой-4 к-ты (V) и амида 2-фенил-1,2,3, 2H-триазол-4-уксусной к-ты (VI). $\lambda_{макс}$ V сдвинут сравнительно с $\lambda_{макс}$ VI на 5 *мμ* в сторону коротких волн. К эфирному р-ру 2,5 *г* CH_2N_2 при 0° понемногу добавляют 10 *г* хлорангидрида 2-фенил-1,2,3,2H-триазолкарбоновой-4 к-ты, фильтруют, упаривают, выделяют 2-фенил-1,2,3,2H-триазол-4-диазометилкетон (VII), т. пл. 116—118° (из эф.-петр. эф.). К 1,2 *г* VII в спирте добавляют р-р 0,8 *г* $AgNO_3$ в 1,3 *мл* конц. водн. NH_3, нагревают на водяной бане 30 мин., фильтрат выпаривают в вакууме досуха, остаток извлекают петр. эфиром, получают VI, т. пл. 147,5—148° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 266 *мμ* (lg ε 4,21), при омылении VI образуется к-та с т. пл. 108—109°. К спирт. р-ру VII добавляют по каплям насыщ. спирт. р-р HCl, получают 2-фенил-1,2,3, 2H-триазол-4-хлорметилкетон, т. пл. 115—117° (из эф.-петр. эф.). К спирт. р-ру 2,8 *г* VII медленно прибавляют 16 *мл* HBr (*d* 1,49), нагревают несколько минут при 60°, получают 2-фенил-1,2,3,2H-триазол-4-бромметилкетон (VIII), т. пл. 99,5—100° (из сп.), оксим, т. пл. 163—164° (из бзл.). Смешивают на холоду эфир. р-р 1 *г* VIII с 3,2 *мл* 7%-ного р-ра CH_3NH_2, через 1 час фильтруют, добавляют избыток эфирного р-ра HCl, получают III, т. пл. 210—213° с разл. (из абс. сп.). III гидрируют в спирт. р-ре над 5%-ным Pd/C при 60°, фильтрат упаривают в вакууме, добавляют немного безводн. эфира, выделяют I, т. пл. 150—150,5° (из сп.-эф.), $\lambda_{макс}$ 265, 5 *мμ* (lg ε 4,38), свободное основание, т. пл. 93° (из лигр.). Из VIII и этиламина аналогично III получен IV, т. пл. 201,5—202,5° с разл. $\lambda_{макс}$ 282 *мμ* (lg ε 4,24). Из IV каталитич. восстановлением приготовлен II, т. пл. 138,5—140° (из сп.-эф.), свободное основание, т. пл. 87,5—88° (из лигр.). Л. Я.

6836. Галоидирование 1,2,3-триазолов. Хюттель, Вельцель (Die Halogenierung der 1,2,3-Triazole. Hüttel Rudolf, Welzel Gerhard), Liebigs Ann. Chem., 1955, **593**, № 3, 207—218 (нем.)

В продолжение работ по дегидрирующей конденсации пиразолов (РЖХим, 1955, 55131) изучено галоидирование 1,2,3-триазола (I) и его гомологов: 1-метил-(II), 2-метил-(III), 4-метил-(IV) и 4,5-диметил-1,2,3-триазола (V). При хлорировании I действием Cl_2 получается хлористый триазолий (т. пл. 142°, пикрат, т. пл. 147°), в то время как NaOCl вызывает полное осмоление. При иодировании I действием J_2 в CCl_4 (2 часа нагревания) получается N-иодтриазол (VI), (т. пл. 140° (разл.), наряду с небольшим кол-вом 4-иодтриазола, т. пл. 110—

111° (разл.), в то время как при действии NaJO получается только VI, выход 10%. При бромировании I 2 молями NaBrO получается 4,5-дибромтриазол (выход 90%), а при действии 3 молей NaBrO — N,4,5-трибромтриазол (т. разл. 106—107°). При действии на II Cl_2, NaClO, Br_2, NaBrO, и J_2 получены соответственно 4-хлор-(выход 92% и 65%, т. пл. 69,5—70°), 4-бром-(выход 68% и 60%, т. пл. 98,5—99°) и 4-иодтриазол (т. пл. 123°). При галоидировании III действием Br_2 и J_2 получаются 4,5-дибром-(т. пл. 66,5—67,5°) и 4,5-диод-2-метилтриазол (т. пл. 127—128°) соответственно. При действии на IV Cl_2, Br_2 и J_2 получаются 5-хлор-(VII), т. пл. 77—78° (из бзл.), хлоргидрат, т. пл. 149—150° (разл.), 5-бром-(VIII), выход 85%, т. пл. 128—129° (из бзл.) и 5-иод-4-метилтриазол (IX), т. пл. 152,5° (разл.; из хлф.) соответственно, а при действии на IV 2 молей J_2 получается N,5-диод-4-метилтриазол (X), т. пл. 135° (разл.). При галоидировании IV 1 молем NaClO, NaBrO или NaJO получается VII (выход 45%), VIII (выход 45%) и IX (выход 10%) соответственно, а при действии 2 молей — N,5-дихлор- (выход 22%, т. разл. 43—44°), N,5-дибром-4-метилтриазол (выход 20%, т. разл. 89—91°) и X (выход 66%, т. разл. 163—164°) соответственно. Действие Cl_2 на р-р V в CCl_4 сопровождается разложением и образуется хлористый 4,5-диметилтриазолий (т. пл. 222—223°), диацетил и Cl_3CCOOH, в то время как с NaClO получается N-хлор-4,5-диметилтриазол (выход 20%, т. разл. 39—40°). При бромировании V Br_2 в $CHCl_3$ получается бромистый N-бром-4,5-диметилтриазолий (XI) наряду с N-бром-4,5-диметилтриазолом (XII). В ацетоновом р-ре XI превращается в бромгидрат XII (т. пл. 225°); при обработке XI р-ром соды получается XII, т. пл. 75° (разл.); XII получается также бромированием V NaBrO, выход 60%. При иодировании V J_2 и NaJO получается N-иод-4,5-диметилтриазол, выход 65% и 50%, т. пл. 199,5—200° (разл.). I получен окислением триазолальдегида-4 (XIII) $KMnO_4$ с последующим декарбоксилированием триазолкарбоновой-4 к-ты (XIV). Аналогично получен II. Метилированием I $(CH_3)_2SO_4$ получен III. Присоединением HN_3 к тетроловой к-те (XV) получена 4-метилтриазолкарбоновая-5 к-та (XVI), декарбоксилирование которой дает IV. 10 *г* XIII и 10 *г* KOH растворяют в 200 *мл* воды, при нагревании на водяной бане частями прибавляют 15—20 *г* $KMnO_4$ и получают XIV, выход 9—10 *г*, т. пл. 214—215°. Аналогично из 100 *г* 1-метилтриазолальдегида-4 получают 1-метилтриазолкарбоновую-4 к-ту (XVII), выход 80 *г*, т. пл. 224° (разл.). XVII, порциями по 5 *г* нагревают при 250—270° и получают II, выход колич., т. кип. 96—97°/13 *мм*, пикрат, т. пл. 158°. 37 *г* I растворяют в 430 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и при охлаждении, небольшими частями вносят 102 *г* $(CH_3)_2SO_4$; через 15 мин. нагревают, извлекают эфиром и получают III, выход 9 *г*, т. кип. 89—90°/714 *мм*, 50,5—51°/165 *мм*, т. пл. 21,5—22°. 0,5 *г* XV растворяют в 30 *мл* 5%-ного эфир. р-ра HN_3, нагревают в запаянной трубке 30 час. при 120—130° и получают XVI, выход 0,4 *г*, т. пл. 213—214° (разл.). XVI декарбоксилируют нагреванием при 230—240°/10—20 *мм* и получают IV, выход 65%, т. кип. 105—105,5°/15 *мм*, т. пл. 36—36,5°, хлоргидрат, т. пл. 140—141°. Р. Ж.

6837. **Триазины. IX. 1,3,5,-триазин и его образование из синильной кислоты. Грандман, Крёйцбергер** (Triazines. IX. 1,3,5-Triazine and its formation from hydrocyanic acid. Grundmann Christoph, Kreutzberger Alfred), J. Amer. Chem., Soc., 1954, **76**, № 22, 5646—5650 (англ.)

Авторы считают, что по аналогии с р-цией изонитрилов HCN с HCl образуют вначале лабильный HClC= = NH, который тримеризуется, давая сесквихлоргидрат 2,4,6-трихлоргексагидро-1,3,5-триазина $2C_3H_6N_3Cl_3 \cdot 3HCl$ (I), которому ранее приписывали строение $Cl_2CHNHCH = NH \cdot HCl$ (Gattermann, Ber., 1898, **31**, 1770) или $Cl_2CHNHCHClNH_2$ (Hinkel, Hullin, J. Chem. Soc., 1949, 1033). При нагревании I происходит ароматизация с образованием 1,3,5-триазина (II). Для II криоскопически определен мол. вес, отвечающий мономеру, даны кривые УФ-спектра (в изооктане) и ИК-спектров (в CS_2 и CCl_4); в ряду пиридин, 1,3-диазин и II замена CH на N повышает т. пл. на 64° (т. пл. соответственно: —42, 22, 86°). II с пикриновой к-той в спирте (12 час., 0°) образует пикрат формамидина, т. пл. 258° (из абс. сп.). II в ацетонитриле дает комплекс постоянного состава $AgNO_3 \cdot 2II$ (т. пл. 203°, с разл.). Получение II при нагревании I с хинолином (Hinkel, см. ссылку выше), дает выходы 10—44%. Перегонка I при 160—180°/30 *мм* дает сесквихлоргидрат II с выходом 87%. Дегидрохлорирование I с помощью C_6H_5CO-ONa или фталимида K дает плохие выходы; с CH_3-COONa или HCOONa II не образуется. С выходом до 20% I превращается в II под действием NH_3 (газа) в присутствии высококипящих инертных р-рителей. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 28971. А. К.

6838. **Исследования в области 5,6-диарил-1,2,4-триазинов. I. Алкилирование 3-окси-5,6-дифенил-1,2,4-триазина. Полоновский, Пессон, Райзман** (Recherches sur les diaryl-5-6 triazines-1-2-4. I. Alcoylation de l-oxy-3 diphényl-5-6 triazine-1-2-4. Polonovski Michel, Pesson Marcel, Rajzman Pezа), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 240—244 (франц.)

Подтверждено (Biltz H., Arnd Th., Liebig, Ann. Chem., 1905, **339**, 252), что прямым метилированием 3-окси-5,6-дифенил-1,2,4-триазина (I) не удается получить соответствующее ему 3-метокситриазиновое производное (II). При взаимодействии I (синтезирован из бензила (III) и семикарбазида в CH_3COOH, выход 80%) с CH_2N_2 (~20°, несколько часов), Na-соли I (IV) с $(CH_3)_2SO_4$ (2 часа кипячения в безводн. ацетоне), Ag-соли I с CH_3J (~20°, в C_6H_6) во всех случаях получен 2-метил 3-оксо-5,6-дифенил-2,3-дигидро-1,2,4-триазин (V). Строение V доказано его синтезом: смесь 1 *г* III, 0,45 *г* 2-метилсемикарбазида и 5 *мл* CH_3COOH нагревают 48 час. при 100° в запаянной трубке, прибавляют по охлаждении 50 *мл* воды и дают маслу закристаллизоваться, выход V 0,2—0,3 *г*, т. пл. 154° (из сп.). Синтез II осуществлен обходным путем: к 50 *мл* $POCl_3$ медленно и при охлаждении приливают 10 *мл* диметиланилина и затем вносят 10 *г* тонко измельченного I, смесь кипятят 3 часа, по охлаждении выливают на 1 *кг* льда, получают 3-хлор-5,6-дифенил-1,2,4-триазин (VI), выход 9 *г*, т. пл. 157—157,5° (последовательно из CH_3OH и смеси бзл. петр. эф.). К р-ру 3,1 *г* VI в 120 *мл* абс. CH_3OH медленно прибавляют р-р 0,3 *г* Na в 20 *мл* CH_3OH, оставляют на 12 час. и упаривают досуха в вакууме; остаток обрабатывают 50 *мл* воды, экстрагируют этилацетатом, отгоняют после высушивания р-ритель и остаток извлекают кипящим петр. эфиром (т. кип. 30—60°), получают II, т. пл. 77,5° (из смеси этилацетата-петр. эф.). При мягком гидролизе (смесь 1 *г* II, 20 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* HBr, *d* 1,78, кипятят 30 мин.) II превращается в I, выход 0,9 *г*; при дальнейшем нагревании (4 часа) происходит деструкция триазинового цикла с образованием III. При нагревании II до 200° (2 часа) CH_3-группа мигрирует к азоту в положение 2 с образованием V. Синтезированы также производные 5,6-дифенил-1,2,4-триазина: 3-(β-алкиламиноэтокси)—(VII) и 2-(β-алкиламиноэтил)-3-оксо-2,3-дигидро—(VIII). В 80 *мл* безводн. ксилола, при кипении и размешивании, распыляют 0,4 *г* Na, прибавляют 0,021 моля диалкиламиноэтанола, нагревают до растворения Na, охлаждают, вносят 0,015 моля VI, размешивают 12 час. при ~20° (защита от влаги), обрабатывают водой, извлекают кси-

лольный р-р 10%-ной HCl, подщелачивают кислую вытяжку и экстрагируют эфиром; к высушенной эфирной вытяжке добавляют водно-спирт. р-р HBr (объемное отношение HBr, d 1,78, и абс. спирта 1 : 3); к выпавшему маслообразному бромгидрату быстро и при размешивании прибавляют до растворения масла спирт и охлаждают. Таким способом получены следующие **VII** (перечисляются диалкиламин в боковой цепи, т. пл. бромгидрата в °С): $N(C_2H_5)_2$, 154—156 (разл.); оксалат, т. пл. 172° (из ацетона); $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 210—212 (разл., из смеси сп.-CH_3OH); $NCH_2CH_2OCH_2CH_2$,— (в-во не удалось очистить). К суспензии 2,7 *г* **IV** в 50 *мл* безводн. ацетона добавляют 2,2 *г* свежеперегнанного N-хлорэтилморфолина, кипятят при размешивании 12 час., фильтруют, упаривают в вакууме, остаток нагревают 30 мин. с 50 *мл* н. NaOH на водяной бане, извлекают эфиром, к эфирному р-ру добавляют спирт. р-р HBr, получают **VIII** (алкиламин-морфолин), выход 2,1 *г*, т. пл. 183—185° (разл., из сп.). В сходных условиях (вместо готовой Na-соли **I** пользуются ее р-ром, приготовляемым внесением **I** в метанольный р-р CH_3ONa) получены другие **VIII** (перечисляются диалкиламин в боковой цепи, т. пл. бромгидрата в °С): $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 184—187 (разл., из сп.); оксалат, т. пл. 176° (разл., из смеси этилацетат-сп.); $N(C_2H_5)_2$, иодгидрат, т. пл. 165—166° (разл., из сп.); оксалат, т. пл. 135—137° (разл., из ацетона). А. Т.

6839. Формазаны. II. Восстановление солей тетразола. Георгиу, Алекса-Петровану (Formazane II. Reducerea sărurilor de tetrazoliu. Gheorghiu C. V., Alexa-Petrovanu Magda, Studii şi cercetări stiin., 1953, **4**, № 1—4, 187—195 (рум.; резюме русс., франц.)

Синтезирован ряд новых формазанов (Ф), исходя из в-в, уже имеющих бактерицидные свойства, и исследовано восстановление солей тетразола (СТ) различными восстановителями. Получены Ф строения (**Ia, б**), (**IIa, б**) и (**III**). Окислением этих Ф в присутствии HCl получены СТ. Из Ф **III** получен хлористый 2-фенил-4′-оксифенил-5-(2′-оксифенил)-тетразолий (**IV**). При исследовании действия различных восстановителей на **IV** и полученную ранее внутреннюю соль дифенил-2,5-(окси-2′-динитро-3′,5′-фенил)-3-тетразола (**V**) установлено, что гидрат гидразина восстанавливает на холоду **IV** в водн. р-ре до Ф, имеющего красноранжевую окраску, а **V** в спирт. р-ре восстанавливает до Ф кровавокрасного цвета. Фенилгидразин на холоду восстанавливает **IV** и **V** до соответствующих Ф. Водн. р-р **IV** при pH 8,5-9 окрашивается в красный цвет при добавлении нескольких капель витамина С (**VI**). Внутренние соли тетразола (ВСТ) восстанавливаются с **VI** лишь в спирт. р-ре NaOH при нагревании. Установлено, что кодегидраза является переносчиком водорода вследствие присутствия в молекуле остатка никотинамида (**VII**), который и сам восстанавливает ВСТ в спирте до Ф при pH 8,5—9 по ур-нию: **VII** + спирт→ →дигидроникотинамид (**VIIa**)+ альдегид; **VIIa** + бесцветная ВСТ→**VII** + красный Ф. Исследовано биовосстановление СТ следующими бактериями: *Escherichia coli Bruxelles*, *Erberttella typhi* H901, B. *Friedländer*, *B. proteus* OX19, B. *paratyphi B*, *B. antracis*, *Staphylococus auseus Oxford*, *Streptoccocus viridens*. Посев делался на мясном бульоне при pH 7,4. К 5 *мл* культуры добавляли 0,5 *мл* водн. р-ра СТ (1 : 1000) и вскоре появлялась розовая, затем яркокрасная окраска. Для получения бензаль-*о*-окси-*п*-аминобензоилгидразина $4\text{-}NH_2\text{-}2\text{-}OHC_6H_3CONHN{=}CHC_6H_5$ (**VIII**) р-р 0,6 *г* гидразида *п*-аминосалициловой к-ты (**IX** к-та) в 50 *мл* спирта нагревался с 0,4 *г* бензойного альдегида на водяной бане 30 мин. После разбавления водой выпал **VIII**, т. пл. 222—223° (из сп.). К р-ру 4 *г* Na-соли **IX** (**X**) в 30 *мл* воды было добавлено 12 *мл* HCl (d 1,19). Диазотирование производили при —5°. Диазораствор добавляли к р-ру 1,6 *г* бензальфенилгидразина в 80 *мл* NaOH. После подкисления был выделен **Ia** (R = H), выход 2,7 *г*, т. пл. 182—184° (из ацетона). Аналогично получен **Iб** (R = OH), т. пл. 195—198° (из CH_3COOH). Из 1 *г* анилина после диазотирования и смешения со щел. р-ром **VIII** получен **IIa** (R = R′ = H), выход 0,98 *г*, т. пл. 226—227°. **IIб** (R = COOH, R′=OH) получен из 2 *г* диазопроизводного **X** и 0,8 *г* **VIII**, выход 1,5 *г*, не плавится >270°. Аналогично получен **III**, т. пл. 168—170°. **IV** получен добавлением 1 *мл* амилнитрита и 1 *мл* спирт. р-ра HCl к р-ру 1 *г* **III** в 50 *мл* C_2H_5OH, выход **IV** 0,6 *г*. т. пл. 256°(разл.). С Cu-, Ni-, Co- солями Ф образуют комплексы, содержащие одну молекулу Ф (с Co — две молекулы Ф). Предыдущее сообщение см. St. Cerc. Inci., 1951, 88, 11. К. Г.

6840. Окисление формазанов до тетразолийхлоридов *трет*-бутилгипохлоритом. Бенсон, Оттен, Шахат (Oxidation of formazans to tetrazolium chlorides with *t*-butyl hypochlorite. Benson Frederic R., Otten Elizabeth A., Schachat Ralph E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1695 (англ.)

Описано окисление замещ. формазанов до 2,3,5-замещ. тетразолийхлоридов при помощи *трет*-бутилгипохлорита (**I**). К р-ру 0,02 моля трифенилформазана $C_6H_5{-}CH(-N{=}NC_6H_5){=}NNHC_6H_5$ в 100 *мл* $CHCl_3$ при 5° добавляют несколько *мл* спирт. р-ра KOH и затем 0,023 моля 33%-ного **I**, фильтруют, упаривают до ~15 *мл* и прибавляют ацетон и эфир, получают 2,3,5-тетрафенилтетразолийхлорид, выход 60%. Аналогично из С-*н*-гексил-N,N′-дифенилформазана и **I** получают 5-*н*-гексил-2,3-дифенилтетразолийхлорид, выход 34%; из С-α-нафтил-N,N′-дифенилформазана получают (в смеси диоксан-лед. CH_3COOH при 7—8° и нагреванием 15 мин. при ~100°) 5-α-нафтил-2,3-дифенилтетразолийхлорид, выход 61%. М. Г.

6841. Действие катионообменных смол на некоторые диолы. Свистак (Actions des échangeurs de cations sur quelques diols. Swistak Edward), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 14, 1544—1545 (франц.)

Автор использовал способность катионообменных смол типа сульфокислот дегидратировать спирты для синтеза циклич. соединений из диолов, эфирооксисей и меркаптоспиртов. Р-цию проводят в аппарате Дина — Старка, нагревая на масляной бане в течение 3—7 час. до полной отгонки воды в присутствии 8 вес.% катионообменной смолы. Образующиеся твердые продукты перекристаллизовывают, жидкие сушат Na_2SO_4 и перегоняют. Перечисляются диол, т-ра р-ции в °С, продолжительность р-ции в час., циклический продукт и его выход в %, кол-во воды в %, возврат исходного в %, кол-во неидентифицированной смолы в %: пропандиол-1,2, 150—165, 5, диметилдиоксан (I), 59, 23, 8, 10; 2-оксипропиловый, 160—175, 7, **I**, 63, 15, 11, 11; бутандиол-2,3, 155—165, 4,тетраметилдиоксан,64, 23, 13; бутандиол-1,4, 160—175, 3, тетрагидрофуран, 80, 20, —, —; пентандиол-1,5, 165—175, 3, тетрагидропиран, 83, 17, —, —; меркаптоэтанол, 160—185, 3, дитиан, 39, 23, —, 38; тиодигликоль, 170—180, 3, тиоксан-1,4, 56, дитиан, 7, 14, 23. Н. Г.

6842. Способность к соединению метильных групп четвертичных оснований 3,5-диметилизоксазолов. II.

Лампе, Смолиньска (Zdolność sprzęgania obu grup metylowych czwartorzędowej zasady 3, 5-dwumetyloizoksazolu. II. Lampe Wiktor, Smolińska Jadwiga), Roczn. chem., 1955, 29, № 2-3, 934—936 (польск.; резюме нем.)

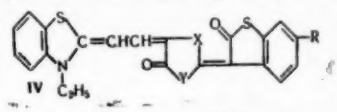
Изучена конденсация четвертичных оснований 3,5-диметилизоксазолов (I) с образованием окрашенных в-в с полиметиновой цепью. 3 *г* I и 5 *г* C_2H_5J нагревают 24 часа при 100°, выделяются гигроскопич. кристаллы этилиодида I (II), выход 60%, т. пл. 94°. Р-р 1,33 *г* этилиодида 2-метилмеркаптобензотиазола, 0,75 *г* II и 0,15 *г* $(C_2H_5)_3N$ в 5 *мл* безводн. C_2H_5OH нагревают 1 час при 90°. Через 24 часа выделяют светложелтые кристаллы этилиодида 3,5-*бис*-(2-метино-N-этилбензотиазоло)-изоксазола, выход 15%, т. пл. 213—214° (из CH_3OH). Конденсация 0,5 *г* II и 0,7 *г* *п*-диметиламинокоричного альдегида в присутствии 0,1 *г* пиперидина и 10 *мл* безводн. C_2H_5OH проходит за 30 мин. при 90°. Через 24 часа выделяют небольшое кол-во темнозеленых кристаллов этилиодида 3,5-*бис*-[*п*-диметиламинофенилен-(1)-(1,3-бутадиено)]-изоксазола. Выход 20%, т. пл. 176—177° (из бутанола), $\lambda_{макс}$ 4650 А. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 7492. Б. Б.

6843. О конденсации некоторых тиосемикарбазонов с хлорсодержащими кетонами. Амаль, Альп (Über die Kondensation von einigen Thiosemicarbazonen mit chlorhaltigen Ketonen. Amal H. von, Alp Ö.), Pharmac. acta helv., 1955, 30, № 5/6, 190—195 (нем.)

С целью получения препаратов, производных антипирина, обладающих туберкулостатич. действием, конденсацией 4-метилантипирилтиосемикарбазона (I) с 4-хлорметилантипирилкетоном (II) получен 4-метилантипирилгидразон 4-(2′-гидразинотиазолил-(4′)-антипирина (III). 4-α-хлорэтилантипирилкетон (IV) реагирует с тиомочевиной (V), тиосемикарбазоном ацетофенона (VI) и I с образованием соответственно 4-(2′-амино 5′-метилтиазолил-4′)-антипирина (VII), ацетофенонгидразона 4-(2′-гидразино-5′-метилтиазолил-(4′))-антипирина (VIII) и 4-метилантипирилгидразона 4-(2′-гидразино-5′-метилтиазолил-(4′)-антипирина (IX). В аналогичных условиях протекает конденсация 4-формилантипирилтиосемикарбазона с II и IV с образованием соответствующих хлоргидратов тиазолилпиразолонов, однако выделить основания из полученных хлоргидратов в чистом виде не удалось. Из 0,01 моля 4-метилантипирилкетона и 0,01 моля тиосемикарбазида в 40 *мл* 60%-ного спирта при кипячении 15 мин. получают I, т. пл. 226° (разл.; из сп.). Гидролиз I посредством 60%-ной H_2SO_4 (2 часа) дает исходный кетон. 0,01 моля II и 0,01 моля I в 50 *мл* спирта кипятят 15 мин., добавляют воду и CH_3COONa до начала помутнения и получают III, т. пл. 248° (разл.; из CH_3OH). Р-р 0,01 моля IV и 0,01 моля V в 30 *мл* спирта кипятят 15 мин.; полученный хлоргидрат кристаллизуют из спирта, прибавлением CH_3COONa к его водн. р-ру выделяют VII, т. пл. 225° (разл. из водн. CH_3OH). Аналогично из IV и VI получают VIII, т. пл. 263° (разл. из сп.), а из IV и I получают IX, т. пл. 244° (из водн. сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 16325. Ю. В.

6844. Мероцианины — производные тиооксиндола. Часть III. Трехъядерные мероцианины. Глоэрт, Манн, Уилкинсон (mero Cyanines derived from thio-oxindole. Part III. Trinuclear merocyanines. Glauert R. H., Mann Frederick G., Wilkinson A. J.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 28—34 (англ.)

Конденсацией метилсульфатов 3-этил-(3-этилбензтиазолинилиден-2-этилиден)-2-метилтио-4-оксотиазолония (I) и 4-(3-этилбензтиазолинилиден-2-этилиден)-3-метил-2-метилтио-5-оксотиазолония (II) с тиооксиндолом (III) или его 6-этоксипроизводным синтезированы трехъядерные мероцианины (IV); при конденсации I и II с тиоиндоксилом (V) получены аналогичные красители, содержащие вместо ядра III ядро V. I и II получают сплавлением (130—135°, 15—30 мин.) соответствующих

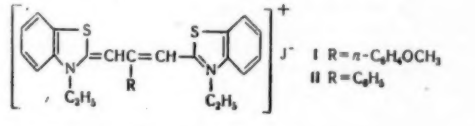


IV

диметинмероцианинов с 2—4 молями $(CH_3)_2SO_4$, продукт растворяют в теплом CH_3OH и осаждают эфиром; т. пл. I 207—208°, т. пл. II·H_2O 194—196°. Р-р I или II и 1 моля III или V в теплом спирте охлаждают до 25—30°, быстро прибавляют 1 моль $(C_2H_5)_3N$, смесь размешивают и оставляют на 12 час. IV промывают спиртом, водой и кристаллизуют из смеси пиридина и CH_3OH (1 : 10). Получены следующие IV (последовательно перечисляются ф-ла, выход в %, т. пл. в °С, $\lambda_{макс}$ в *мμ*, максимум сенсибилизации, область сенсибилизации): (X = S, Y = NC_2H_5, R = H), 72, 221—222, 577, 620, 525—695; (X = S, Y = C_2H_5, R = OC_2H_5), 77, 226—227 (размягчается при 200°), 576, 620, 520—700; (X = NCH_3, Y = S, R = H)·H_2O, 78, 236—237, 600, 630, 520—730; (X = NCH_3, Y = S, R = OC_2H_5), 68, 257—258, 610, 600, 525—740. Трехъядерный мероцианин из I и V, выход 58%, т. пл. 301—303, $\lambda_{макс}$ 583 *мμ*; из II и V — выход 46%, т. пл. 282—283° (из C_5H_5N), $\lambda_{макс}$ 615 *мμ*, $\lambda_{макс}$ определены в 2-этоксиэтаноле. Часть II см. J. Chem. Soc., 1952, 2135, 5012. Ф. Б.

6845. Синтезы водистых 3,3′-диэтил-*мезо*-фенилтиокарбоцианина и 3,3′-диэтил-*мезо*-*п*-метоксифенилтиокарбоцианина. Верцинская-Радзё (Syntezy fodków 3,3′-dwuetylo-*mezo*-fenylo-tiakarbocyjanjny i 3,3′-dwuetylo-*mezo*-*p*-metoksyfenylo-tiakarbocyjaniny. Wiercińska-Radzio C.), Acta polon. pharmac., 1955, 12, № 2, 111—120 (польск.; резюме русс., англ.)

В качестве сенсибилизаторов светочувствительных эмульсий синтезированы 3,3′-диэтил-*мезо*-*п*-метоксифенилтиокарбоцианин (I) и 3,3′-диэтил-*мезо*-фенилтиокарбоцианин (II). К р-ру 108 *г* сухого ацетанилида в 220 *г* сухого толуола, нагретому до кипения добавляют за 5 мин. 66 *г* P_2S_5-порошка, кипятят 5 мин.; выход



I R = *п*-$C_6H_4OCH_3$
II R = C_6H_5

$C_6H_5NHCSCH_3$ (III) 33%. III переводят в 2 метилбензтиазол (IV) (Jokobson P., Ber., 1886, 19, 1072); при нагревании 10 *г* IV и 10,5 *г* C_2H_5J (24 часа) получают иодистый N-этил-2-метилбензтиазолоний (V), выход 45%, т. пл. 190° (из сп.). Смесь 1 *г* V, 0,5 *г* *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$, 40 капель пиперидина (VI) и 6 *мл* абс. спирта кипятят 6 час., охлаждают льдом, кристаллизуется I, выход 10%, т. пл. 277—278° (разл., из сп.). Получение II: а) смесь 0,1 *г* N-бензальдипиперидина (Laun W., Ber., 1884, 17, 678), 0,25 *г* V, 10—12 капель VI и 2 *мл* абс. спирта кипятят 1,5 час., выход II 5%, т. пл. 294—296° (разл., из CH_3OH); б) смесь 1 *г* V, 0,35 *г* $C_6H_5CCl_3$, 10 *мл* абс. спирта и 0,12 *г* металлич. Na кипятят до появления фиолетовой окраски и затем еще 5 мин., выход 5%. Максимумы сенсибилизации обоих в-в находятся в красной части спектра. Т. А.

6846. 2-диметиламино-6-оксибензтиазол. Симидзу, Ёсикава (2-Dimethylamino-6-hydroxybenzothiazole. 清水正夫, 吉川徹), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, 73, № 5, 520—521 (япон.)

По р-ции Зандмейера из 2-амино-6-метокси-(I) и 2-амино-6-этоксибензтиазола получены 2-хлор-6-метокси-(II) и 2-хлор-6-этоксибензтиазол (III). Из II и III действием $(CH_3)_2NH$ (IV) приготовлены 2-диметиламино-6-метокси-(V) и 2-диметиламино-6-этоксибензтиазолы (VI). Деалкилирование V и VI посредством конц. HBr дало 2-диметиламино-6-оксибензтиазол (VII); аналогично из II и III получен 2,6-диоксибензтиазол (VIII). Константы полученных продуктов и некоторых их производных тщательно определены и сравнены с имеющимися литературными данными. К р-ру 15 *г* I в 25 *мл* 80%-ной HCOOH и 17 *мл* CH_3COOH добавляют 33 *мл* конц. HCl и при —5° р-р 6 *г* $NaNO_2$ в 13 *мл* воды и медленно (т-ра не выше 5—10°) добавляют охлажд. до 0° р-р из 67 *г* кристаллич. $CuSO_4$, 22 *г* NaCl в 220 *мл* воды + 50 *мл* H_2SO_3 + 50 *мл* конц. HCl, медленно нагревают до 60° до окончания выделения N_2. Смесь извлекают $CHCl_3$, разгонкой выделяют II, выход 25%, т. кип. 130—133°/7 *мм*, т. пл. 54,5—55,5° (из сп.); аналогично получен III, выход 26%, т. кип. 145—148°/8 *мм*, т. пл. 66—67° (из сп.). 1 *г* II нагревают 6 час. с 10 *мл* 10%-ного спирт. IV при 100°, удаляют спирт, получают V, выход 98%, т. пл. 90—91° (из эф.), пикрат, т. пл. 198° (разл.; из CH_3OH); аналогично получен VI, т. пл. 87—88° (из сп.), пикрат, т. пл. 186—187° (из сп.). 1 *г* V, 10 *мл* 47%-ной HBr кипятят 5 час., получают VII, т. пл. 255—256° (из ацетона), бромгидрат, т. пл. 257—258° (разл.; из сп.), ацетат, т. пл. 117—118° (из сп.). Аналогично из II и III получен VIII, т. пл. 240—241° (из сп.), ацетат, т. пл. 102—103° (из сп.). Л. Я.

6847. Азотиазолпиразолоны. Даль-Монте-Казони (Azoici tiazol-pirazolonici. Dal Monte Casoni Dea), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 4, 402—418 (итал.)

В связи с предыдущими работами (Boll. Sci. Fac. Chim. Ind (Bologna) 1951, **9**, 4—15) сочетанием диазотированных производных аминотиазолов с 3-замещ. фенилпиразолонами получен ряд азотиазолпиразолонов: 1-фенил 3-метил-4-(2′-тиазолилазо)-пиразолон-5 (I), 1,3-дифенил-4-(2′-тиазолилазо)-пиразолон-5 (II), 1-фенил-3-фурил-4-(2′-тиазолилазо)-пиразолон-5 (III), 1-фенил-3-метил-4-(2′-бензотиазолилазо)-пиразолон-5 (IV), 1,3-дифенил-4-(2′-бензотиазолилазо)-пиразолон-5 (V), 1-фенил-3-фурил-4-(2′-бензотиазолилазо)-пиразолон-5 (VI), 1 фенил-3-метил-4-(2′-α-нафтотиазолилазо)- пиразолон-5 (VII), 1,3-дифенил-4-(2′-α-нафтотиазолилазо)-пиразолон-5 (VIII), 1-фенил-3-фурил-4-(2′-α-нафтотиазолилазо)-пиразолон-5 (IX), 1-фенил-3-метил-4-(2′-β-нафтотиазолилазо)-пиразолон-5 (X), 1,3-дифенил-4-(2′-β-нафтотиазолилазо)-пиразолон-5 (XI) и 1-фенил-3-фурил-4-(2′-β-нафтотиазолилазо)-пиразолон-5 (XII). Спектроскопич. исследования в диоксане показали, что I—XII в области более 390 *мμ* характеризуются аналогичными кривыми поглощения с единственным $\lambda_{макс}$ в области 390—460 *мμ*. Для I—III, IV—VI, VII—IX и X—XII $\lambda_{макс}$ сдвигается в коротковолновую часть с изменением характера заместителя в положении 3-пиразолона в порядке фурил > > фенил > метил. $\lambda_{макс}$ X—XII > $\lambda_{макс}$ VII—IX > $\lambda_{макс}$ I—VI; $\Delta m\mu$ (X по XII) — (VII по IX) ~10; (X по XII) — (IV по VI) ~ 36; (VII по IX) — (IV по VI) ~ 30. Полученные в-ва — эффективные субстантивные красители для ацетатного шелка и найлона, с высокой прочностью к стирке и средней прочностью к поту, в особенности прочные выкраски дают производные нафто- и бензотиазолов. 0,025 моля 2-аминотиазола в 10 *мл* конц. HCl в течение 1,5 часа диазотируют при 0° 0,025 моля $NaNO_2$ в 3-4 *мл* воды, через 30 мин. (0°) выливают в р-р 0,02 моля 1-фенил-3-метилпиразолона в 10%-ном NaOH, поддерживают щелочность среды добавкой 10%-ной NaOH, через 1 час отделяют I, желтые иглы, т. пл. 160° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 394—398 *мμ* ($\lg \varepsilon$ 4,25). Аналогично получены (приведены в-во, окраска кристаллов, т. пл. °С (из толуола), $\lambda_{макс}$ в *мμ*; $\lg \varepsilon$): II, рубиново-красная, 176, 408—412, 4,24; III, красная, 198 414—416, 4,25. 0,01 моля 2-аминобензотиазола в 5 *мл* конц. H_2SO_4 диазотируют (—5° —0°) 0,8 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* H_2SO_4, через 30 мин. выливают на лед. Полученный р-р соли диазония прибавляют к р-ру 0,01 моля пиразолона в 10%-ной NaOH, выделяют IV, т. пл. 205—206° (из бзл.), красно-оранжевые кристаллы, $\lambda_{макс}$ 398 ($\lg \varepsilon$ 4,36). Аналогично IV получены (приведены в-во, окраска кристаллов, т. пл. °С, $\lambda_{макс}$ в *мμ*; $\lg \varepsilon$): V, красно-оранжевая 212—213 (из бзл.-лиг.), 412, 4,35; VI, коричневая, 228—229 (из бзл). 416, 4,36; VII, красная, 215—216 (из бзл.), 424—430, 4,30; VIII, красная, 271—272 (из толуола), 442—444, 4,31; IX, коричневая, 261—262 (из толуола), 442—454, 4,31; X, красная, 248—249 (из бзл.), 434, 4,31; XI, красная, 265—266 (из бзл.), 448—452, 4,31; XII, коричневая, 287—288 (из хлф.), 454—458, 4,32. Л. Я.

6848. Тиодиазолины. Часть I. 5-(*n*-толилимино)-1,3,4-тиодиазолин и его 2-арилпроизводные. Дас, Раут (Thiodiazolines: Part 1. 5-(*p*-tolylimino)-1,3,4-thiodiazoline and its (2-aryl) derivatives. Das K. C., Rout M. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C)14, № 3, B98—B100 (англ.)

Предложен новый метод синтеза тиодиазолиновых соединений типа n-$CH_3C_6H_4N{=}CNHN{=}C(R)S$ (I): *n*-толилтиосемикарбазид (II) конденсируют с альдегидами, тиосемикарбазоны $n = CH_3C_6H_4NHCSNHN{=}CHR$ (III) циклизуют с помощью иода или $K_3Fe(CN)_6$ (IV). Р-р 15 *г* *n*-толилизоцианата в спирте медленно при взбалтывании прибавляют к охлажд. льдом 60%-ному спирт р-ру (39 *г*) гидразингидрата и оставляют при 0° на 30 мин., получают II, выход 60%, т. пл. 137° (из сп.). Спирт. р-р II (1,8 *г*) и бензальдегида (1,1 *г*) нагревают 30 мин. на водяной бане; получают III (R = C_6H_5), выход колич. Для получения I пользуются одним из двух приемов: а) к р-ру III в разб. спирт. NaOH, нагретому на водяной бане, медленно прибавляют ~5%-ный р-р IV до прекращения выделения осадка; б) спирт. р-р эквивалентных кол-в III и иода кипятят 5—6 час., удаляют не вошедший в р-цию иод ($Na_2S_2O_3$), оставляют на 12 час., отделяют осадок и обрабатывают его NH_3. Очищают кристаллизацией из спирта. Описаны следующие III и I (приведены R, т. пл. в °С для III, т. пл. в °С для I): C_6H_5 161, 123; (o-NO_2)C_6H_4, 197, 139; ($м$ = NO_2)C_6H_4, 213, 138; (n = NO_2)C_6H_4, 202, 154; (o-OH)C_6H_4, 185,—; (n-OH) C_6H_4, 173, —; (n-CH_3O)-C_6H_4, 178, 154; (n-OH) ($м$-OCH_3)C_6H_3, 147, —; $C_6H_5CH{=}CH$, 176, 144; ($n{=}N(CH_3)_2$)C_6H_4, 195, 128. Кроме того, нагреванием II с HCOOH получен I (R = H) (V), выход 70—80%, т. пл. 157° (из CH_3OH). Коротким кипячением V с $(CH_3CO)_2O$ (р-р упаривают, обрабатывают водой, твердый продукт р-ции растворяют в C_6H_6 и осаждают петр. эф.) получено 4-ацетильное производное V, выход колич., т. пл. 129°. Действием эквивалентного кол-ва $NaNO_2$ на охлажд. льдом солянокислый р-р V получают его 4-нитрозопроизводное, выход 80—85%, т. пл. 89° (разл.). К охлажд. льдом 3 *г* II прибавляют 6—7 *г* CH_3COCl (VI), по окончании бурной р-ции удаляют избыток VI на водяной бане и остаток обрабатывают NH_3; получают I (R = CH_3) (VII), выход 90%, т. пл. 194° (из бзл.). Действием $NaNO_2$, аналогично описанному выше, из VII получают его 4-нитрозопроизводное, т. пл. 95° (разл.). А. Т.

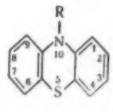
6849. Некоторые производные фенотиазина. II. Бургер, Шмальц (Some derivatives of phenothiazine. II. Burger Alfred, Schmalz A. Chandler), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 11, 1841—1846 (англ.)

В поисках активных антиоксидантов получены различные производные фенотиазина (I), исходя в основном из 3-формил-10-метилфенотиазина (II). Описано также получение некоторых диарилсульфидов — промежуточных продуктов для синтеза производных I. 0,042 моля II с 0,143 моля $NH_2OH \cdot HCl$ в 50 *мл* пиридина нагревают 30 мин., выливают в воду и получают 10-метилфенотиазинальдооксим-3 (III), выход колич., т. пл. 160—161,5° (из 70%-ного сп.). Восстановление III $LiAlH_4$ осуществить не удалось. Восстановление 0,02 моля II в 300 *мл* эфира действием 0,02 моля $LiAlH_4$ приводит к 3-(10-метилфенотиазинил)-метанолу, выход 90%, т. пл. 130,5—131,5° (из 70%-ного сп.). Смесь 0,2 моля II с 0,38 моля малоновой к-ты и 0,2 моля пиридина в присутствии 4 *мл* пиперидина нагревают 3,5 часа при 90°, кипятят 30 мин. и получают β-[3-(10-метилфенотиазинил)]-акриловую к-ту (IV), выход 86%, т. пл. 230—230,5° (из сп.). Окислением р-ра 0,5 *г* IV в избытке разб. р-ра KOH р-ром 0,8 *г* $KMnO_4$ при 90° (30 мин.) получают 3-карбокси-10-метилфенотиазин-5,5-диоксид (V), выход 62%, т. пл. 287,5—288° (из 70%-ного сп.). Гидрирование 0,036 моля IV в 250 *мл* смеси спирта и ацетона (1 : 4) над Pt (из PtO_2) при 3 *ат* приводит к β-[3-(10-метилфенотиазинил)]-пропионовой к-те (VI), выход 95%, т. пл. 144,5—145,5° (из 50%-ного сп.); метиловый эфир, выход 90%, т. пл. 58,5—59,5° (из сп.); гидразид, выход колич., т. пл. 163—164° (из сп.). Смесь 0,01 моля II, 1 *г* CH_3COONH_4, 2,5 моля CH_3NO_2 и 20 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа, разлагают 500 *мл* ледяной воды и получают 1-нитро-2-[3-(10-метилфенотиазинил)]-этилен (VII), выход 25%, т. пл. 134—135° (из 70%-ного сп.). Восстановление VII $LiAlH_4$ осуществить не удалось. Метиловый эфир фенотиазинкарбоновой-1 к-ты (Gilman Shirley, Van Ess, J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 625) получен обычным методом, выход 80%, т. пл. 114,5—115,5° (из сп.); гидразид, выход колич., т. пл. 148—149,5° (из 50%-ного сп.). 0,01 моля III и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, выливают в 75 *мл* ледяной воды и получают 3-циан-10-метилфенотиазин (VIII), выход 92%, т. пл. 121—122° (из 70%-ного сп.). 0,0046 моля VIII в 50 *мл* спирта кипятят 7 час. с 10 *мл* 20%-ного NaOH и получают 10-метилфенотиазинкарбоновую-3 к-ту (IX), выход 92%, т. пл. 248—249° (из сп.). IX получена также кипячением 5 час. 0,005 моля II с 0,0012 моля Ag_2O в 100 *мл* спирта, выход 30%. К кипящему р-ру 0,5 моля I (т. пл. 184—185°, из гексана-ацетона, 5 : 1) в 300 *мл* ксилола добавляют 0,5 моля $NaNH_2$, кипятят 5 час., добавляют 0,5 моля CH_3J, кипятят еще 3 часа, фильтруют, удаляют р-ритель и после обычной обработки получают 10-метилфенотиазин (X), выход 80%, т. пл. 99—100° (из сп.). Смесь 0,05 моля X и 0,05 моля CH_3COCl в 200 *мл* CS_2 обрабатывают 20 *г* $AlCl_3$ при 25° и получают 3-ацето-10-метилфенотиазин (XI), выход 71%, т. пл. 205—206° (полугидрат, из сп.-лед. CH_3COOH, 1 : 1); оксим, т. пл. 264—265° (гидрат, из 50%-ного сп.). Окисление XI щел. р-ром $KMnO_4$ приводит к V. 4-Бензилоксидифениламин (XII) получен кипячением 3 часа 0,04 моля *п*-оксидифениламина, 0,04 моля $C_6H_5CH_2Cl$ и 34 *мл* 10%-ного спирт. р-ра KOH, выход 60%, т. пл. 94,5—95,5° (из сп.). Смесь 0,015 моля XII, 0,96 *г* S и 0,1 *г* J_2 сплавляют при 160—170° (1 час), извлекают гексаном и выделяют 3-бензилоксифенотиазин, выход 50%, т. пл. 144—147° (из гексана-бзл.). 2-бром-3-нитробензилхлорид (из 0,2 моля 2-бром-3-нитробензойной к-ты (XIIIа) и 0,2 моля PCl_5), выход 96%, т. пл. 66—66,5° (из гексана); 2-бром-3-нитробензамид (XIIIб), выход 98%, т. пл. 170—171° (из 30%-ного сп.); 2-бром-3-нитробензанилид (XIIIв), выход 99%, т. пл. 162,5—163,5° (из 70%-ного сп.).; 2-бром-3-аминобензамид (получен восстановлением XIIIб $SnCl_2$ в лед. CH_3COOH), выход 54%, т. пл. 140° (из 50%-ного сп.). Замещ. нитро- и аминодифенилсульфиды получены конденсацией *о*-бромтиофенола или *о*-аминотиофенола с метиловым эфиром XIIIа или с XIIIв в присутствии 13%-ного р-ра NaOH (Bost и др., J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 1985) и каталитич. гидрированием нитросульфидов в смеси спирта и ацетона (10 : 1) над скелетным Ni при 3 *ат* или восстановлением $SnCl_2$ в лед. CH_3COOH. Получены след. аминодиарилсульфиды R′SR″ (перечисляются R′, R″, выход в %, т. пл. в °С): 2-бромфенил, 2-нитро-6-карбоксифенил, 92,5, 192—193 (из водн. CH_3OH); 2-бромфенил, 2-нитро-6-карбометоксифенил (XIV), 92, 120—121 (из сп.); 2-бромфенил, 2-нитро-6-карбанилидофенил, 86, 169—170 (из 70%-ного сп.); 2-аминофенил, 2-нитро-6-карбометоксифенил, 86, 98—99 (из сп.); 2-аминофенил, 2-нитро-6-карбанилидофенил, 83, 172—173 (из 75%-ного сп.); 2-бромфенил, 2-амино-6-карбометоксифенил, 95, 90—91 (из 70%-ного сп.); 2-бромфенил, 2-амино-6-карбанилидофенил (XV), 90, 180—181 (из сп.); 2-аминофенил, 2-амино-6-карбометоксифенил, 100, —; 2-аминофенил, 2-амино-6-карбанилидофенил, 100, 152—153 (из бзл.). Восстановление 0,0095 моля XIV действием 0,025 моля $LiAlH_4$ в эфир. р-ре приводит к 2,6-*бис*-(*о*-бромфенилтио)-3,3′-бис-оксиметиленазобензолу, выход 21%, т. пл. 179—180° (из 70%-ного сп.). Смесь 2 *г* XV, 1 *г* Na_2CO_3, 0,5 *г* Cu в 100 *мл* $(C_6H_5)_2O$ кипятят 48 час., фильтруют горячим, из фильтрата отгоняют р-ритель, остаток извлекают 25 *мл* ацетона и получают 0,5 *г* фенотиазин-4-карбанилида, т. пл. 250—252° (из 50%-ного сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 48964. В. В.

6850. 3-Хлор-10-диалкиламиноалкилфенотиазины. Йейл (3-chloro-10-dialkylaminoalkylphenothiazines. Yale Harry L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2270—2272 (англ.)

Конденсацией 3-хлорфенотиазина (I) с рядом хлористых диалкиламинохлоридов получены 3-хлор-10-диалкиламиноалкилфенотиазины (IIа—е), а также их хлоргидраты (ХГ) и кислые оксалаты (КО). Из I получены также 5-окись-(III) и 5,5-диокись I (IV), последняя при конденсации с 2-хлор-N,N-диметилпропиламином (V)

IIа R = $(CH_3)_2N-(CH_2)_3-$
IIб R = $(n\text{-}C_3H_7)_2N-(CH_2)_3-$
IIв R = $(CH_3)_2N-(CH_2)_3-$
IIг R = $(CH_3)_2N-CH(CH_3)CH_2-$
IIд R = $(CH_2)_4>N-(CH_2)_3-$
IIе R = $(CH_2)_5>N-(CH_2)_3-$



образует 5,5-диокись 3-хлор-10-(2-диметиламино-1-метилэтил)-фенотиазина (VI), вероятно, с примесью 5,5-диокиси 3-хлор-10-(2-диметиламинопропил)-фенотиазина. Синтез I осуществлен, исходя из 2,5-дихлорнитробензола (VII) и *о*-аминотиофенола (VIII) через (2-аминофенил)-(4-хлор-2-нитрофенил)-сульфид (IX) и его N-ацетильное производное (X). К р-ру 3 молей VII и 3 молей VIII в 10 *л* *изо*-C_3H_7OH добавляют по каплям р-р 3 молей 85%-ного KOH в 400 *мл* спирта, смесь кипятят 3 часа, упаривают досуха, обрабатывают 1 *л* воды и отфильтровывают IX, выход 97%, последний нагревают (100°, 2 часа) с 3 *л* $(CH_3CO)_2O$, 150 *мл* пиридина и 20 *г* «дарко», фильтрат упаривают до 0,5 *л*, выход X 84%; к смеси 12 *л* ацетона с р-ром 1,32 моля 85%-ного KOH в 700 *мл* спирта в токе N_2 добавляют 0,66 моля X и быстро перегоняют с паром, остаток обрабатывают 1 *л* воды и отфильтровывают I, выход 84%, т. пл. 199—200° (из ксилола). II получают кипячением компонентов в толуоле (XI) в присутствии NH_2Na. Смесь 0,35 моля I, 0,4 моля NH_2Na и 2 *л* XI кипятят 6 час., удаляя образующийся NH_3 током N_2, охлаждают и добавляют по каплям 360 *мл* 1 *М* 1-хлор-3-диметиламинопропана в XI, кипятят 6 час., упаривают в вакууме, остаток кипятят с 500 *мл* $CHCl_3$ и из профильтрованного и обработанного

«дарко» экстракта выделяют **IIв**, выход 56%, т. кип. 193—195°/0,3 *мм*; к р-ру 0,14 моля **IIв** в 300 *мл* абс. эфира при 0° добавляют по каплям 25,5 *мл* 5,3 н. эфир. р-ра HCl, выход ХГ **IIв** 48%, т. пл. 178—179° (из $CH_3COC_2H_5$); р-р 0,056 моля **IIв** в 180 *мл* теплого CH_3CN обрабатывают р-ром 0,056 моля безводн. $(COOH)_2$ в 50 *мл* CH_3CN, выход КО **IIв** 70%, т. пл. 170—172° (из CH_3CN). Аналогично получены следующие **II** (перечисляются **II**, выход в %, т. кип. в °С/*мм*: ОК-выход, т. пл. в °С; ХГ-выход, т. пл. в °С): **а**, 57, 192—195/0,5, 47, 184—185 (из CH_3CN), 58, 185—187 (из C_6H_5Cl); **б**,6 , 195—198/0,5; 70, 144—146 (из CH_3CN), 65, 85—87 (из бзл.-гексана); **г**, 65, 178—180/0,25; 73, 158—160° (из CH_3CN), 60, 144—146 (из C_6H_5Cl); **д**, 82, 202—205/0,3; 62, 195—196 (разл. из CH_3CN),—, —; **е**, 54, 235—238/0,1; 47, 173—175 (из CH_3CN), 60, 155—157 (из этилацетата). Смесь 0,043 моля **I**, 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 25 *мл* CH_3COCl кипятят 4 часа и упаривают в вакууме; неочищ. 10-ацетил-3-хлорфентиазин (**XII**) кипятят с 50 *мл* CH_3COOH и 10 *г* 30%-ной H_2O_2 4 часа и упаривают в вакууме; неочищ. 5-окись 10-ацетил-3-хлорфентиазина кипятят 1 час с 25 *мл* спирта и 5 *мл* конц. HCl и отфильтровывают **III**, выход 74%, т. пл. 280—281° (из водн. диметилформамида). Неочищ. **XII**, полученный из 24 *г* **I**, кипятят 4 часа с 50 *мл* лед. CH_3COOH и 40 *г* 30%-ной H_2O_2, из небольшой части затвердевшего масла (**A**) спиртом извлекают 5,5-диокись 10-ацетил-3-хлорфентиазина, т. пл. 167—168°; **A** (28 *г*) гидролизуют кипячением 1 час с 24 *мл* конц. HCl в 500 *мл* спирта, выход **IV** 80%, т. пл. 295—297° (из водн. диметилформамида). При конденсации 0,066 моля **IV** и 0,07 моля NH_2Na в 500 *мл* **XI** с 80 *мл* 1 *м* **V** в **XI** выход неочищ. **VI** 30,5 *г*, р-р последнего в 300 *мл* теплого CH_3CN обрабатывают 7 *г* безводн. $(COOH)_2$ в 70 *мл* теплого CH_3CN, осадок растворяют в 150 *мл* воды и выделяют оксалат **VI**, выход 10%, т. пл. 96—97° (разл., из CH_3CN). Получение примененного в синтезе **IIд** 1-хлор-3-(1-пирролидил)-пропана (**XIII**) осуществляют следующим образом к р-ру 1 моля 1-хлор-3-бромпропана в 250 *мл* абс. эфира при 0° добавляют 2 моля пирролидина, через ~12 час. эфирный слой отделяют, разбавляют 250 *мл* эфира и извлекают при 0° 10%-ной HCl (3 × 250 *мл*), кислую вытяжку подщелачивают 40%-ным KOH, масло извлекают эфиром (4 × 200 *мл*), выход **XIII** 66%, т. кип. 103°/45 *мм*. С. Г.

6851. О стабилизации фенилнатрия в виде комплекса в эфире. Виттиг, Людвиг, Польстер (Zur Komplexstabilisierung von Phenyl-natrium in Äther. Wittig Georg, Ludwig Renate, Polster Rudi), Chem. Ber., 1955, **88**, № 2, 294—301 (нем.)

C_6H_5Na (**I**) присоединяется к C_6H_5Li (**II**) в эфире в молярных отношениях 1 : 1 с образованием комплекса $[(C_6H_5)_2Li]Na$ (**III**), содержащего 1 моль эфира. **III** может быть использован в препаративных целях, так как является устойчивым в эфире и значительно более реакционноспособным чем **II**. При увеличении молярных отношений **I** : **II** до 6 : 1; 12 : 1; 24 : 1 получают в эфире такие же устойчивые суспензии **III**, которые могут быть использованы для синтезов вместо **II**. Доказано, что при любых взятых соотношениях **I** : **II** получают р-р **III** в соотношении **I** : **II** = 1 : 1. Суспензии **III** могут быть получены из сплава Li и Na (1 : 10) и $(C_6H_5)_2Hg$ (**IV**). Из 5 ммолей **IV** и 2,3 *г* Na-проволоки в 15 *мл* эфира в трубке Шленка получают **I**, который с 10 ммолями $(C_6H_5)_2CO$ (**V**) в эфире после разложения водой дает 88% **V** и $(C_6H_5)_3COH$ (**VI**), выход 6%. В среде $(C_4H_9)_2O$ выход **VI** составляет 10%. 5 ммолей **IV** в 90 *мл* эфира смешивают в атмосфере N_2 с р-ром 10 ммолей **II** и добавляют 2 *г* Na-проволоки. После 3 час. встряхивания фильтруют и упаривают до 20 *мл*, кристаллы **III** сушат в высоком вакууме, выход 0,52 *г*. Из маточного р-ра при действии **V** получают **VI**, выход 52%. При действии **V** на кристаллич. **III** получают **VI** выход 80%. В следующем опыте из 4 ммолей р-ра **III** и 4 ммолей **V** получают **VI**, выход 91%. При р-ции **V** с **III** (спустя три дня после получения **III**) выход **VI** 69%. Из 25 ммолей 0,1 н. р-ра **III** и 20 ммолей *н*-C_4H_9J получают $C_6H_5C_4H_9$, выход 45%. Из 25 *мл* 0,1 н. р-ра **III** и 5 ммолей $(C_6H_5)_3CH$ (**VII**) в 10 *мл* эфира через 20 мин. после разложения сухим льдом и встряхивания с NaOH получают **VII**, выход 40%, и $(C_6H_5)_3CCOOH$, выход 43%. При встряхивании **IV** с р-ром **II** и избытком Na в эфирном р-ре с последующим действием **V** выходы **VI** составили при молярных соотношениях **I** : **II** = 2 : 1 — 75%; 3 : 1 — 88%; 4 : 1 — 91%; 6 : 1 — 93%; 12 : 1 — 87%; 24 : 1 — 91%. 5 ммолей **IV** в 10 *мл* эфира встряхивают 2 часа с 1 *г* сплава Na — Li (10 : 1). Полученную суспензию прибавляют к 10 ммолям **V** в 10 *мл* эфира и получают **VI**, выход 81%. Из 1 *г* сплава и 2,5 ммолей $(C_6H_5)_4Pb$ при встряхивании в 15 *мл* эфира 20 час., после добавления **V**, получают **VI**, выход 73%. 10 *мл* 1 н. р-ра **II** и 10 ммолей C_6H_5Cl встряхивают 3 часа с 1 *г* Na. После добавления 20 ммолей **V** получают **VI**, выход 61%. К 20 ммолям C_6H_5Cl в 15 *мл* C_6H_6 добавляют 1,2 *г* Na и встряхивают 25 час. К остатку после декантации C_6H_6 добавляют 6,6 ммолей р-ра **II** и 90 *мл* эфира и встряхивают 1 час. Полученный р-р **III** при р-ции с **V** образует **VI**, выход 65%. С. И.

6852. Расширение кольца при взаимодействии инденилнатрия и хлороформа. Парем, Рейфф (Ring expansion during the reaction of indenylsodium and chloroform. Parham William E., Reiff Harry E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1177—1178 (англ.)

При обработке смеси индена (**I**) и инденилнатрия $CHCl_3$ образуются 2-хлорнафталин (**II**) и в-во (**III**), являющееся, вероятно, 1-хлоразуленом. Предположено, что при действии на $CHCl_3$ аниона индена образуются дихлоркарбен : CCl_2, присоединение которого по двойной связи пятичленного кольца **I** с расширением цикла приводит к **II**, а присоединение к бензольному кольцу с расширением цикла — к **III**. 0,5 *г-атома* Na нагревали (130—150°, N_2) с 250 *г* **II**. При охлаждении и перемешивании к смеси добавили (15 мин.) 0,55 моля сухого $CHCl_3$, перемешивали 1 час, обработали льдом и перегнали с водяным паром. Дистиллат экстрагировали эфиром, отогнали эфир и 150 *г* **I** и остаток подвергли хроматографич. разделению на Al_2O_3 из р-ра в петр. эфире (т. кип. 60—68°). Получено 10% **II**, т. пл. 59,0—59,5°; пикрат, т. пл. 84—85°, 0,5 *г* **III**, неустойчивое в-во, легко возгоняющееся и экстрагируемое из петр. эфира фосфорной к-той. Приведены УФ- и видимые спектры **III**. Видимый спектр **IV** смещен по отношению к спектру 1-хлоразулена на 5 *мм* в сторону УФ-области. Е. З.

6853. Меркурированные амиды α-аминокислот. Фой, Мод (Mercurated amides of alpha-amino acids. Foye William O., Mode Robert A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 2, 76—78 (англ.)

Меркурированием аллиламидов α-аминокислот синтезирован и охарактеризован ряд N-(3-ацетоксимеркури-2-метоксипропил)-амидов α-замещ. гиппуровых к-т общей ф-лы $C_6H_5CONHCHRCONHCH_2CH(OCH_3)CH_2HgOCOCH_3$ с целью выяснения их диуретич. активности. Синтез заключается в бензоилировании α-аминокислот хлористым бензоилом, обработке полученных α-бензоиламинокислот аллилизотиоцианатом и последующем взаимодействии N-аллиламидов замещ. гиппуровых к-т с уксуснокислой ртутью. Описаны N-бензоилаланин, выход 89%, т. пл. 165—167° (из водн. сп.) (все т-ры плавления испр.); N-бензоиллейцин, выход 86%, т. пл. 141—143° (из водн. сп.); N-бензоилметионин, выход 79%, т. пл. 152,5—154° (из водн. сп.), N-бензоилфенилаланин,

выход 92%, т. пл. 186—187,5° (из водн. сп.); N-(3-ацетоксимеркури-2-метоксипропил)-амид гиппуровой к-ты (I), выход 30%, т. пл. 139—142° (из CH_3OH-эф.); N-аллиламид α-метилгиппуровой к-ты (II), выход 50%, т. пл. 139—140,5° (из ацетона); N-аллиламид гиппуровой к-ты, выход 60%, т. пл. 133—135° (из водн. сп.); N-(3-ацетоксимеркури-2-метоксипропил)-амид α-метилгиппуровой к-ты (III), выход 48%, т. пл. 146—148°; N-аллиламид α-изобутилгиппуровой к-ты (IV), выход 60%, т. пл. 154—155° (из ацетона); N-(3-ацетоксимеркури-2-метоксипропил)-амид α-изобутилгиппуровой к-ты (V), выход 88%, т. пл. 154—156° (из CH_3OH-эф.); N-аллиламид α-(β′-метилмеркаптоэтил)-гиппуровой к-ты (VI) выход 58%, т. пл. 136,5—138° (из ацетона); N-(3-ацетоксимеркури-2-метоксипропил)-амид α-(β′-метилмеркаптоэтил)-гиппуровой к-ты (VII), выход 58%, т. пл. 123—127°; N-аллиламид α-бензилгиппуровой к-ты (VIII), выход 62%, т. пл. 164—166° (из ацетона); N-(3-ацетоксимеркури-2-метоксипропил)-амид α-бензилгиппуровой к-ты (IX), выход 7?%, т. пл. 164—166° (из ацетона). I—IX показали хорошую диуретич. активность и низкую токсичность при внутривенном введении р-ров в-в в диметилформамиде собакам; I обладает хорошей диуретич. активностью и при введении через пищеварительный тракт. Е. К.

6854. Бороорганические соединения. II. Синтез этиленгидриновых эфиров диалкилборных кислот по Гриньяру. Летсингер, Скуг (Organoboron compounds. II. The preparation of ethylene dialkylborinates by the Grignard reaction. Letsinger Robert L., Skoog Ivan), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 16, 4174—4176 (англ.)

Дибутилборная к-та (I) и диизоамилборная к-та (II) получены по Гриньяру из бутилэтиленбората (III) и соответственно магнийбромбутила (VI) или магнийбромизоамила (V) при низкой т-ре. I и II выделены в виде эфиров: этиленгликолевого эфира дибутилборной к-ты (VI) и этиленгликолевого эфира диизоамилборной к-ты (VII). Замена III метилборатом (VIII) дает более низкий выход VI, причем был получен и этиленбутанборонат (IX) с выходом 46% [перегонкой продукта р-ции IV и VIII с толуолом и этиленгликолем (X)]. Метод, основанный на применении III, дает значительно лучшие результаты, чем старый метод, связанный с применением VIII. На воздухе VI легко окисляется и даже воспламеняется, будучи нанесен на вату. Количественно определяется титрованием NaOH с маннитом; восстанавливает $[Ag(NH_3)_2]OH$, что также используется для анализа. Гидролизом VI до к-ты с последующей дегидратацией получен ангидрид дибутилборной к-ты (XI). III был получен азеотропной этерификацией 2 молей борной к-ты и 9 молей бутанола с последующим добавлением 2 молей X к полученному бутилборату и дистилляцией на колонке, выход 75%, т. кип. 108 / 30 *мм* n_D^{25} 1,4280, d_4^{24} 0,9976. Аналогично получен амилэтиленборат, выход 75%, т. кип. 115° / 17 *мм*, n_D^{27} 1,4343. Р-р 2 молей IV в 0,5 *л* эфира в течение 8 час. добавляли к р-ру 1,08 моля VIII в 200 *мл* эфира (при перемешивании, в атмосфере N_2 при —70°). Выпавший осадок был перемешан, смесь гидролизовали 400 *мл* 3 н. HCl, добавили 1 моль X и 1 *л* толуола. После удаления эфира, водно-толуольного азеотропа, гликоль-толуольного азеотропа и толуола дистилляцией остатка получен IX, выход 46%, n_D^{25} 1,4129, d_4^{25} 0,9141. Гидролиз одной из фракций с последующей очисткой полученного осадка дал $C_4H_9B(OH)_2$, т. пл. 91—92° (из толуола). Из другой фракции выделен VI, выход 13,35 *г*, т. кип. 144° / 2 *мм*, n_D^{27} 1,4343. Аналогично из IV и XI также получен VI, выход 17%. К эфир. р-ру 1,23 моля IV добавили 0,636 моля III в 1,6 *л* эфира при —60° После гидролиза и дистилляции смеси выделен VI, выход 47,4%. Когда вместо IV для синтеза был взят V, выделить продукт не удалось. 58 *г* VI несколько минут взбалтывали с 200 *мл* 1,87 н. NaOH, р-р подкисляли, извлекали эфиром, к экстракту после удаления эфира добавляли толуол и перегоняли смесь при атмосферном давлении. Последующая дистилляция при уменьшенном давлении дала XI, выход 95%, т. кип. 140 / 22 *мм*, n_D^{25} 1,425. 735 *мл* р-ра 0,901 моля V в эфире медленно добавили к 0,46 моля III в 1300 *мл* эфира при —60°, получены VII, выход 45%, т. кип. 147° / 0,48 *мм* и 151° / 0,65 *мм*, n_D^{25} 1,4378, d_4^{25} 0,8267, и 3-метилбутанборная к-та, выход 3,4%, т. пл. 64—69° (из толуола, после высушивания над H_2SO_4 в атмосфере N_2). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 21651. Г. К.

6855. Исследование ненасыщенных кремнийорганических соединений. II. Реакции и свойства винилтриметилсилана. Канадзаси (Studies on unsaturated organosilicon compounds. II. Reactions and properties of vinyltrimethylsilane. Kanazashi Motonori), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 1, 44—50 (англ.)

В продолжение предыдущих работ по синтезу и изучению органовинилсиланов (РЖХим, 1955, 518) описаны р-ции и свойства винилтриметилсилана (I). Для I характерны 3 типа р-ций: присоединения по двойной $>C=C<$ связи, расщепления по Si — C-связи и полимеризации. В отличие от аллилтриметилсилана (II), который способен к р-ции гидрогенизации лишь под давлением в присутствии катализатора (скелетный Ni), I легко присоединяет H_2 в нормальных условиях. Р-р 6,84 *г* I в 150 *мл* лед. CH_3COOH встряхивают 2 часа с H_2 в присутствии Pt (из 0,1 *г* PtO_2). 1 моль I поглощает 1,013 моля H_2; выход этилтриметилсилана 70%, т. кип. 62—64° / 760 *мм*, n_D^{20} 1,3821, d_4^{20} 0,6839. Присоединение к I Cl_2 и Br_2 протекает при —70° и дает α,β-дихлорэтилтриметилсилан (III), выход 76%, т. кип. 67—69° / 20 *мм*, т. пл. —16°, n_D^{20} 1,4608, d_4^{20} 1,0586 и α,β-дибромэтилтриметилсилан (IV), выход 90%, т. кип. 62—63° / 4 *мм*, т. пл. —7°, n_D^{20} 1,5062, d_4^{20} 1,5321. Присоединение HBr и HJ к I в присутствии и отсутствие перекисей происходит не по правилу Марковникова с образованием β-бром-(V) и β-иодэтилтриметилсиланов (VI). Р-ция с HBr изучена в отсутствие катализаторов, а также в присутствии перекисей ацетила, бензоила и катехина (последний применяют в качестве антиоксиданта). Для инициирования р-ции смесь слабо нагревают 10 мин., затем охлаждают до —70° и насыщают HBr, выдерживают (12 час., 20°) и разгоняют, выход V 65—72%, т. кип. 50—52° / 21 *мм*, 49° / 19 *мм*, 35—45° / 20 *мм*, 33—47° / 20 *мм*, n_D^{20} 1,4556—1,4568, d_4^{20} 1,1481—1,1500. При аналогичной р-ции I с HJ (при —30°) получается VI, т. кип. 53—55° / 10 *мм*, n_D^{20} 1,4950, d_4^{20} 1,3976. При взаимодействии I с $HSiCl_3$ (в присутствии перекиси ацетила) образуется $(CH_3)_3SiCH_2CH_2SiCl_3$, выход 90%, т. кип. 94—96° / 50 *мм*, т. пл. —18°, n_D^{20} 1,4473, d_4^{20} 1,1062. V и VI являются неустойчивыми соединениями. VI медленно разлагается на воздухе с выделением J_2. V разлагается при слабом нагревании, перегонке и даже при ~20° в присутствии неглазурованного фарфора, являющегося катализатором р-ции, при этом образуются этилен и $(CH_3)_3SiBr$, превращаемый в дисилоксан, n_D^{17} 1,3784. III, IV, V и VI разла-

XUM

гаются разб. р-рами щелочей: $(CH_3)_3SiCH_2CH_2X \xrightarrow{OH^-} \rightarrow (CH_3)_3SiOH + CH_2=CH_2 + X^-$, $(CH_3)_3SiCHXCH_2X \xrightarrow{OH^-} \rightarrow (CH_3)_3SiOH + CH_2=CHX + X^-$, а атом галоида, занимающий β-положение в соединениях III—VI, может быть оттитрован. I подобно II легко расщепляется по Si — C-связи конц. H_2SO_4 с образованием этилена и триметилсилилсульфата (VIII), 3 *г* I смешивают с 1,5 *г* конц. H_2SO_4. При —20° р-ция не происходит, при 15—20° наблюдается выделение этилена; через 6 час. выход этилена 50%. Из реакционной смеси выделяют VII, т. пл. 46—51° (чистый VII имеет т. пл. 56—58°). В противоположность II расщепление I в спирт. р-ре KOH не происходит. При нагревании смеси 0,1 моля I, 0,2 моля KOH и 10 *г* CH_3OH до кипения в течение 15 час. никакой р-ции не наблюдается и исходные в-ва возвращаются обратно в неизменном виде. Предложен механизм р-ции расщепления I: $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$, $(CH_3)_3SiCH=CH_2 + H^+ \rightarrow (CH_3)_3Si-CH_2-CH_2^+ \rightarrow (CH_3)_3Si^+ + CH_2=CH_2$ $2(CH_3)_3Si^+ + SO_4^{2-} \rightarrow [(CH_3)_3Si]_2SO_4$. В спектре I найдена [адсорбционная полоса 1590 $см^{-1}$, характерная для многих винилсиланов. Установлено, что из 3 винилсиланов: I, диметилдивинилсилана и диметилфенилвинилсилана (VIII), полимеризации подвергается I и VIII (0,5 *г* винилсилана нагревают 24 часа при 100—150° в запаянной трубке с 10 *мг* перекиси ацетила или бензоила). Полимеризация I изучена в присутствии перекисей или αα′-азодиизобутиронитрила (IX) (радикальная полимеризация) и катализаторов, применяемых в р-ции Фриделя — Крафтса ($AlCl_3$, BF_3) (катионоидная полимеризация). Смесь 0,2 моля I, 0,5 мол. % перекиси диацетила и 0,5 мол. % перекиси дибензоила нагревают 24 часа в запаянной трубке при 150—155°. После удаления I и C_6H_5COOH из фильтрата получают: 1 фракция, т. кип. 100—104°/8—9 *мм*, n_D^{20} 1,4593, мол. в. 360; 2 фракция, т. кип. 120—140°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4698, мол. в. 460; остаток, n_D^{20} 1,4780, мол. в. 550. Общий выход полимера 15%. Полимеризация I в присутствии IX (т-ра 120°, кол-во IX — 1 мол. % от веса I) приводит к аналогичным результатам. Полимеризация I в присутствии $AlCl_3$ (120°) и BF_3 (150°) не происходит. Отсутствие высокомолекулярных полимеров объясняется пространственными затруднениями, создаваемыми триметилсилильной группой в структурной единице полимера — $CH_2-CH_2[Si(CH_3)_3]-$. Г. М.

6856. Новое в химии органических соединений олова. Ланкастер (Recent developments in organotin chemistry. Lancaster E. A.), Canad. Chem. Process, 1954, 38, № 13, 29—30 (англ.)

Общие данные о применении оловоорганич. соединений в качестве стабилизаторов для винилопластов и в качестве фунгицидов и инсектицидов. В. Ф.

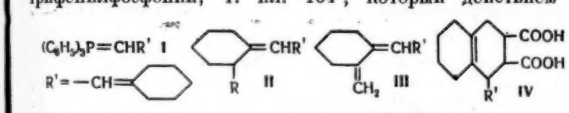
6857. Аналоги гексафенилэтана. III. Трифенилметилтрифенилгерманий, трифенилгерманокарбоновая кислота и некоторые их производные. Брук, Гилман (Analogs of hexaphenylethane. III. Triphenylmethyltriphenylgermane, triphenylgermanecarboxylic acid and some of its derivatives. Brook A. G., Gilman Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 1, 77—80 (англ.)

В развитие опубликованных ранее работ (см. сообщение II, РЖХим, 1954, 39511) показано, что трифенилметилтрифенилгерманий (I), в отличие от гексафенилэтана, подобно трифенилметилтрифенилсилану (II) не способен к диссоциации с образованием свободных радикалов. I получают при взаимодействии трифенилметилнатрия (III) с бромистым трифенилгерманием (IV). К р-ру 0,028 моля IV (получен бромированием тетрафенилгермания, выход 76,5%, т. пл. 137—138°) в 40 *мл* эфира прибавляют эфир. р-р III (165 *мл*), полученный из 0,05 моля $(C_6H_5)_3CCl$ и 110 *г* 3%-ной Na-амальгамы в 280 *мл* эфира, до появления неисчезающей красной окраски, смесь оставляют на 12 час., гидролизуют водой и отфильтровывают I, выход 56,5%, т. пл. 342—344° (из диоксана или пиридина). Из эфирного слоя, после удаления эфира и экстрагирования остатка горячим петр. эфиром, выделяют *п*-трифенилгермилфенилдифенилметан (V)—побочный продукт, являющийся изомером I, выход 24%, т. пл. 208—209° (из смеси бзл.-петр. эф.). Р-ция III с IV в отличие от р-ции III с $(C_6H_5)_3SiBr$ протекает с большой скоростью и I немедленно выделяется из реакционной смеси. I инертен к действию иода и воздуха в р-ре кипящего ксилола, что указывает на отсутствие диссоциации его на свободные радикалы. При кипячении смеси 0,00055 моля I, 0,1 *г* иода и 3 капель хинолина в р-ре 50 *мл* ксилола (12 час.), а также смеси 0,3 *г* I, капель 0,001 *М* р-ра J_2 в $CHCl_3$ с 50 *мл* $CHCl_3$ (11 час.) I практически весь возвращается в неизменном виде. I расщепляется сплавом Na—K. Смесь 0,00256 моля I, 10 *мл* эфира и I *мл* сплава Na—K (1 : 5) перемешивают 2 дня, добавляют 5 *мл* эфира, перемешивают еще 4 дня, подвергают карбоксилированию с помощью эфир. р-ра твердой CO_2 и гидролизуют водой. Из эфирного слоя выделяют трифенилметан. Водн. слой подкисляют и образующийся осадок (1,1 *г*) отфильтровывают. Он представляет собой смесь трифенилуксусной к-ты (VI) и трифенилгерманкарбоновой к-ты (VII), которую не удается разделить фракционной кристаллизацией, поэтому ее превращают с помощью CH_2N_2 в смесь метиловых эфиров VI и VII, которые удается легко разделить кристаллизацией. Выход метиловых эфиров VI 48% (т. пл. 185—187°), VII 26% (т. пл. 105—107°; из петр. эф.). С целью идентификации V его синтезируют из IV и $(C_6H_5)_2CHC_6H_4MgBr$-*п* (VIII). К р-ру 0,0074 моля IV в 10 *мл* эфира прибавляют 0,0074 моля VIII (из 0,031 моля $(C_6H_5)_2CHC_6H_4Br$) и 0,04 *г-атома* Mg в 100 *мл* эфира в присутствии 0,2 *мл* C_2H_5Br (нагревание 24 часа); выход VIII 62%. Смесь кипятят 24 часа, остаток после удаления эфира нагревают 2 часа при 100°, добавляют 50 *мл* C_6H_6 оставляют на 12 час. и гидролизуют разб. к-той выход V, 57%, т. пл. 208—210° (из бзл. и петр. эф.), т. пл. смешанной пробы синтетич. V с V, полученным при р-ции III с IV, депрессии не дает, ИК-спектры обоих соединений идентичны. Для подтверждения строения VII ее синтезируют расщеплением $[(C_6H_5)_3Ge]_2$ (IX) сплавом Na—K в присутствии тетрагидрофурана, являющегося катализатором р-ции. К суспензии 0,0082 моля IX в 10 *мл* эфира прибавляют 2,5 *мл* сплава Na—K (1 : 5) и 25 капель тетрагидрофурана и перемешивают 24 часа. Смесь карбоксилируют (эфир. р-ром твердой CO_2) и гидролизуют водой. Из водн. слоя при подкислении выделяют VII, выход 83%, т. размягч. 187°, т. пл. 189—190° (из сп.). Плавление VII сопровождается выделением газа. При обработке VII (0,00155 моля в р-ре 10 *мл* эфира) избытком CH_2N_2 получают метиловый эфир VII, выход 87%, т. пл. 107—108° (из петр. эф.). При нагревании VII до 190—210° (5 мин.) она разлагается с выделением CO и образованием воды и $(C_6H_5)_3GeCOOGe(C_6H_5)_3$ (X), выход 86%, т. пл. 163—164° (из $CHCl_3$ и петр. эф.; 1 : 1), т. пл. смешанной пробы с X, полученным синтетич. путем, депрессии не дает; ИК-спектры идентичны. Для синтеза X к 0,00143 моля VII при слабом нагревании добавляют 14,1 *мл* 0,1015 *М* р-ра NaOH. К остатку после удаления воды прибавляют 20 *мл* C_6H_6 и 0,0015 моля IV, смесь нагревают 2 часа, отфильтровывают и удаляют C_6H_6, выход X, 81%, т. пл. 163—164° (из бзл. и петр. эф.). Аналогичным образом X синтезируют из

Ag-соли **VII**, выход 53%. Для доказательства строения **X** его омыляют, при этом образуются **VII** и трифенилгерманол (**XI**). 0,00031 моля **X** нагревают 12 мин. с р-ром 8 *мл* 5%-ного водн. KOH и 10 *мл* C_2H_5OH. Остаток после удаления спирта разбавляют водой и экстрагируют эфиром, выход **XI**, 51%, т. пл. 132—134° (из петр. эф.), т-ра плавления смешанной пробы с синтетич. **XI** депрессии не дает, ИК-спектры идентичны. Водно-щел. слой подкисляют, экстрагируют эфиром и из эфирной вытяжки выделяют **VII**, выход 65%, т. пл. 188—190° (из сп.). Синтетич. **XI** получают, кипячением 1 час смеси 0,00522 моля **IV** с 0,5 *г* KOH, 5 *мл* воды и 50 *мл* спирта. Р-р выливают в 200 *мл* воды и отфильтровывают **XI**, выход 84%, т. пл. 133—134° (из $CHCl_3$ и петр. эф.; 1 : 1). Образование **X** при нагревании **VII** лучше всего объясняется частичным разложением **VII** на CO и **XI**; последний при 190° этерифицируется остатком свободной **VII** с выделением воды и образованием **X**. Г. М.

6858. Синтез сопряженного триена, родственного витамину D. Гаррисон, Литго, Триппетт (Synthesis of a triconjugated triene related to vitamin D. Harrison I. T., Lythgoe B., Trippett S.), Chemistry and Industry, 1955, № 18, 507—508 (англ.)

Синтезирован ряд простейших аналогов витамина D. Р-цией трифенилфосфина с 2-циклогексилиденэтилбромидом получают бромистый 2-циклогексилиденэтилтрифенилфосфоний, т. пл. 164°, который действием



C_6H_5Li переводят I в непредельное фосфорпроизводное (I). Обработкой I циклогексаноном синтезируют диен II (R = H), т. пл. 45—47°, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 241, 250, 259 *мμ* ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$ = 31,6, 38,1, 26,5). Р-ция I с 2-диметиламинометилциклогексаноном-1 приводит к диметиламинометильному производному II [R = $CH_2N(CH_3)_2$], иодметилат, т. пл. 214°, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 242, 250, 259 *мμ* ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$ = = 27,8, 31,0, 20,3). При гофмановском расщеплении последнего образуется триен (**III**), т. пл. 14—16°, ИК-спектр: 885, 1605, 1626, 1647 $см^{-1}$. УФ-спектр $\lambda_{макс}$ (в сп.) 269,5 *мμ* (ε 2700). Подобно витамину D_2 **III** реагирует с малеиновым ангидридом. Образующийся аддукт гидролизуют в соответствующую к-ту с т. пл. 182—184° (разл.), которой на основании ИК-спектра приписывается структура **IV**. Г. С.

6859. О некоторых гликолевых эфирах пирофосфористой кислоты. Арбузов Б. А., Никоноров К. В., Винокурова Г. М., Федорова О. Н., Шишова З. Г., Изв. Казан. фил. АН СССР. Сер. хим. наук, 1955, № 2, 3—17

Синтезированы полные циклич. гликолевые эфиры пирофосфористой к-ты — диэтиленгликольпирофосфит $(OCH_2CH_2OP)_2O$ (**I**), дипропиленгликольпирофосфит $[OCH(CH_3)CH_2OP]_2O$ (**II**), ди-α-хлорпропиленгликольпирофосфит $(OCH(CH_2Cl)CH_2OP)_2O$ (**III**), дибутилен-1,3-гликольпирофосфит $[OCH(CH_3)CH_2CH_2OP]_2O$ (**IV**) действием воды на хлорангидриды гликольфосфористых к-т (**V**) в присутствии оснований. Перечисляются для **I**—**IV** выход в %, т. кип. в °C/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}: **I**, 40, 100—101/4; 1,4900, 1,4293; **II**, 44,5, 82—83/2—3, 1,4625, 1,2772; **III**, 44, 144—145/3, 1,5130, 1,5126; **IV**, 34,8, 118—120/3, 1,4645, 1,2329. Действием **V** на $(RO)_2PONa$ получают смешанные эфиры пирофосфористой к-ты $OCH_2CH_2OPOP(OR)_2$ (**VI**), $OCH(CH_3)CH_2OPOP(OR)_2$ (**VII**), $OCH(CH_3)CH_2CH_2OPOP(OR)_2$ (**VIII**), $OCH(CH_2Cl)CH_2OPOP(OR)_2$ (**IX**) (перечисляются R, выход в %, т, кип. в °C/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): **VI**, C_2H_5, 60, 84—85/2, 1,4557, 1,1890; **VI**, *н*-C_3H_7, 51, 93—94/2, 1,4600, 1,1446; **VI**, *изо*-C_3H_7, 47,4, 90—91/2 *мм*, 1,4515, 1,1392; **VI**, *н*-C_4H_9, 10,2, 111—112/2, 1,4593, 1,110; **VII** C_2H_5, 68,1, 73—74/3, 1,4520, 1,1493 **VII**, *н*-C_3H_7, 38,46, 110/2, 1,4530, 1,1090; **VII**, *изо*-C_3H_7, 24,5, 86—88/3, 4,4530, 1,1070; **VII**, *н*-C_4H_9, 19,6, 120—121/3, 1,4550, 1,080; **VIII**, C_2H_5 53,3, 113—113,5/5, 1,4563 1,1368; **VIII**, *н*-C_3H_7, 54,4, 110—114/2, 1,4580, 1,1001 **VIII**. *изо*-C_3H_7 32,7, 98—102/2, 1,4460, 1,0645; **VIII**, *н*-C_4H_9, 40,1, 152—156/7, 1,4580, 1,0663; **IX**, C_2H_5, 15, 110/1—2, 1,4660, 1,2470; **IX**, *н*-C_3H_7, 20, 126—129/1,5, 1,4690, 1,1990; **IX**, *н*-C_4H_9, 20, 146—149/2,5, 1,473 1,1986. К р-ру 41 *г* OCH_2CH_2OPCl (**X**) в 100 *мл* эфира добавляют по каплям (0°) смесь 25,6 *г* C_5H_5N и 2,91 *г* воды и далее смесь перемешивают 5 час. Осадок отделяют, а из фильтрата выделяют **I**. Аналогично получают **II**—**IV**. Для получения **VI** (R = C_2H_5) к 5 *г* Na в 100 *мл* эфира прибавляют 30 *г* диэтилфосфита (**XI**) нагревают 3 часа и добавляют 27 *г* **X** (—5°—0°) и далее перемешивают 2—3 часа (~ 20°). NaCl отделяют центрифугированием и выделяют **VI** (R = C_2H_5). Аналогично получены другие **VI**—**IX**. При добавлении 0,5 *г* S к 2 *г* **IV** т-ра поднимается до 50°. Далее нагревают 3 часа при 100° и получают $[OCH(CH_3)CH_2CH_2OP(S)]_2O$, т. пл. 130—135° (из бал., белые кристаллы). 4,56 *г* **VI** (R = C_2H_5) с 0,64 *г* S (100°, 30 мин.) дает $C_8H_{14}O_5P_2S$, т. кип. 139—141° при 5 *мм*, n_D^{20} 1,4825, d_4^{20} 1,2694. При р-ции 8,9 *г* C_2H_5J и 7,3 *г* **VIII** (R = C_2H_5) (100—150°, 5 час.) объем уменьшается и выделяют 4,3 *г* C_2H_5J. Из 4 *г* **VIII** (R = *н*-C_3H_7) и 0,44 *г* S (эквимолярные кол-ва) получают $C_{10}H_{22}O_5P_2S$, т. кип. 138—141° при 5 *мм*, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 1,1292. Для комплекса **VIII** (R = *н*-C_3H_7) с Cu_2J_2 т. пл. 108—115°. При р-ции 3 *г* **IV** с 0,21 *г* воды наблюдают разогревание (90°) и получают $OCH(CH_3)CH_2CH_2OPOH$ (**XII**), выход 80%, т. кип. 143—145° при 5 *мм*. При р-ции 7 *г* **VIII** (R = C_2H_5) и 0,6 *мл* воды получают 3,2 *г* **XI** и 3,3 *г* **XII** (нечистый). В. Г.

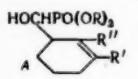
6860. Фосфаты с инсектицидным действием, полученные при новой реакции перегруппировки. Бартел, Александер, Джанг, Холл (Insecticidal phosphates obtained by a new rearrangement reaction. Barthell W. F., Alexander B. H., Giang P. A., Hall S. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2424—2427 (англ.)

Диалкиловые эфиры 2,2,2-трихлор-1-оксиэтилфосфиновой к-ты $(RO)_2P(O)CH(OH)CCl_3$ (**I**) при действии водн. или водно-спирт. щелочи отщепляют HCl и претерпевают перегруппировку с образованием $(RO)_2P(O)(OCH=CCl_2)$ (**II**) (первый случай превращения производного фосфиновой к-ты в производное фосфорной к-ты). Для выяснения строения **II** получен $(RO)_2P(O)C(O)CHCl_2$ (**III**). Для доказательства строения **II** получен методом Перкова (метод Б) (РЖХим, 1955, 18794) из $(RO)_3P$ (**IV**) и хлораля (**V**). **II**, полученные как при дегидрохлорировании (ДГ) (метод А) так и методом Б, дают идентичные ИК-спектры (R = CH_3), присоединяют хлор, образуя одинаковые продукты $(RO)_2P(O)(OCHClCCl_3)$ (**VI**). ИК-спектры **II** и **III** различны. $(C_2H_5O)_2P(O)(OCH=CHCl)$ (**VII**) получают как ДГ $(C_2H_5O)_2P(O)CH(OH)CHCl_2$

(VIII), так и из IV ($R = C_2H_5$) и Cl_2CHCHO (IX). Перечисляются для II R, метод синтеза, выход в %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, d_4^{25}: CH_3, А, 57, 120/14, 1,4524, 1,413; CH_3, Б, 86, 120/14, 1,4523, 1,415; C_2H_5, А, 51, 131—132/14, 1,4479, 1,295; C_2H_5, Б, 97, 132—133/14, 1,4475, 1,295; C_3H_7, А, 36, 107/0,3, 1,4450, —; C_3H_7, Б, 70,114/1,1, 1,4440, 1,215; *изо*-C_3H_7, А, 26, 99—105/0,7, 1,4423, —; *изо*-C_3H_7, Б, 75, 108—111/0,9, 1,4422, 1,201; C_4H_9, А, 53, 125—128/0,35, 1,4487, —; C_4H_9, Б, 79, 124—131/0,2, 1,4487, 1,66. Для VII соответственно: А, 13, 121—122/13, 1,4345, —; Б, 53, 121—122/11, 1,4348, 1,204. К р-ру 0,1 моля I в воде с фенолфталеином (40°) добавляют 100 *мл* 1 н. NaOH. При pH 5—6 масло отделяют, а водн. слой экстрагируют $CHCl_3$. ДГ I ($R = C_3H_7$ и C_4H_9) проводят с 2 н. CH_3ONa в CH_3OH, содержащем 10% воды (40—50°, 5 мин.). Р-цию IV и V проводят в эфире при 0 — 5°. II ($R = CH_3$) с *п*-$NO_2C_6H_4NHNH_2$ дает озазон глиоксаля. VI получают в условиях Перкова (перечисляются R, выход в %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, d_4^{25}): CH_3, 76, 99—102/0,2, 1,4701, 1,562; C_2H_5, 42, 116—119/0,4, 1,4620, 1,431. Для VI ($R = CH_3$) т. пл. 42—43° (из пентана (X)). VIII получают из $(C_2H_5O)_2POH$ и IX в условиях получения I (РЖХим, 1955, 23789) (12 час., 40—50°), выход колич., т. кип. 142—144°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,4678. ДГ VIII проводят с р-ром NaOH в CH_3OH. При хлорировании VII ($R = C_2H_5$) получают $(C_2H_5O)_2P(O)(CHClCHCl_2)$, т. кип. 113—115°/0,05 *мм*, n_D^{25} 1,4523. III ($R = CH_3$) получают добавлением р-ра 0,5 моля IV ($R = CH_3$) в 150 *мл* X к 0,5 моля $CHCl_2COCl$ (XI) в 150 *мл* X при —50° и размешивании (2 часа), выход 3%, т. кип. 101°/0,3 *мм*, n_D^{25} 1,4790; *п*-нитрофенилозазон (желтые кристаллы), т. пл. 328° (из сп., с разл.). III ($R = C_2H_5$) получают без р-рителя добавлением 0,5 моля IV ($R = C_2H_5$) к 0,5 моля XI при кипячении (30 мин.), продукт быстро перегоняют при 130°/0,2 *мм*, выход 50%, т. кип. 148—152°/0,8 *мм*, n_D^{25} 1,4699; *п*-нитрофенилозазон, красные кристаллы, т. пл. 255° (разл. из сп.). При ацилировании I ($R = C_2H_5$) с $(CH_3CO)_2O$ (катализ с CH_3COONa) получают $(C_2H_5O)_2P(O)CH(OOCCH_3)CCl_3$, выход 48%, т. кип. 116—117°/0,05 *мм*, n_D^{25} 1,4653, В. Г.

6861. Взаимодействие диалкилфосфористых кислот с альдегидами и кетонами. VIII. Эфиры α-оксициклогексен-3-илметилфосфиновой, α-окси-(*п*-метилциклогексен-3-ил)-метилфосфиновой и α-окси-(3,4-диметилциклогексен-3-ил)-метилфосфиновой кислот. Абрамов В. С., Назмутдинова А. С., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 6, 1141—1146

Проведено присоединение диалкилфосфористых к-т к 1,2,5,6-тетрагидробензойному, *п*-1,2,5,6-тетрагидротолуиловому и 3,4 диметил-1,2,5,6-тетрагидробензойному альдегидам в присутствии CH_3ONa. Очистку продуктов р-ции от непрореагировавших альдегидов проводили обработкой реакционной смеси водн. р-ром бисульфита натрия (проба с фуксинсернистой к-той), а от CH_3ONa и диалкилфосфористых к-т освобождались промывкой водой или р-ром NaCl. Получены соединения общей ф-лы (*A*) чаще в виде сиропов. R = $= CH_3$; R′ = R″ = H, n_D^{20} 1,4792,



d_4^{20} 1,2200. $R = C_2H_5$, R′ = R″ = H, n_D^{20} 1,4715, d_4^{20} 1,1544. R = *изо*-C_3H_7, R′ = R″ = H, т. пл. 63—64° (из циклогексана). $R = C_4H_9$, R′ = R″ = H, n_D^{20} 1,4685, d_4^{20} 1,0816. R = *изо*-C_4H_9, R′ = R″ = H, n_D^{20} 1,4668, d_4^{20} 1,0760. R = R′ = CH_3, R″ = H, n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 1,1881, $R = C_2H_5$, R′ = CH_3, R″ = H, n_D^{20} 1,4765, d_4^{20} 1,1331. R = *изо*-C_3H_7, R′ = CH_3, R″ = H, т. пл. 79—80° (из циклогексана). $R = C_4H_9$, R″ = H, n_D^{20} 1,4675, d_4^{20} 1,0566. R = *изо*-C_4H_9, R′ = CH_3, R″ = H, n_D^{20} 1,4722, d_4^{20} 1,0638. $R = C_2H_5$, R′ = R″ = CH_3, n_D^{20} 1,4799, d_4^{20} 1,1270. R = *изо*-C_3H_7, R′ = R″ = CH_3, т. пл. 60—62°. $R = C_4H_9$, R′ = R″ = CH_3, т. пл. 48—50°. Выходы увеличиваются с увеличением радикала диалкилфосфористой к-ты. Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 7512. Н. К.

6862. Новый инсектицид диметиловый эфир 2,2,2-трихлор-1-оксиэтилфосфиновой кислоты. Лоренц, Хенглейн, Шрейдер (The new insecticide O,O-dimethyl 2, 2, 2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate. Lorenz W., Henglein A., Schrader G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2554—2556 (англ.)

Диметиловый эфир 2,2,2-трихлор-1-оксиэтилфосфиновой к-ты $(CH_3O)_2P(O)CH(OH)CCl_3$ (I) при действии щелочи отщепляет HCl и подвергается перегруппировке с образованием $(CH_3O)_2P(O)$ $(OCH = CCl)_2$ (II) (первый случай превращения производного фосфиновой к-ты в производное фосфорной к-ты). Структура II доказана изучением ИК-спектра, I получают по описанному методу (см. РЖХим, 1955, 34991). 0,5 моля I растворяют в 500 *мл* воды и при 30° добавляют по каплям при перемешивании р-р 0,5 моля NaOH в 50 *мл* воды. Образующееся масло растворяют в C_6H_6, промывают дважды водой (0°) и сушат над Na_2SO_4; выход II 58%, т. кип. 86—87°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4541, d_4^{20} 1,423. При р-ции эквимолярных кол-в I и 0,1 н. NaOH при т-ре ~20° I разлагается за 1, 2, 3, 4, 8 час. соответственно на 78, 90,91, 94, 99%. При 100° I разлагается водой через 1, 2, 3, 4, 8 час. на 11,5, 23,3, 33,0, 45,6, 47,5%. Токсичность для I (LD_{50}) для крыс перорально 450 *мг/кг*, внутрибрюшинное действие для крысы-самца 225 *мг/кг*, для мышей 500 *мг/кг*, для мышей подкожно 400 *мг/кг*. Для мух 100%-ная смертность через 11 мин. при конц-ии 0,01%, 24 мин. 0,001% и 280 мин. 0,0001%. II значительно более токсичен. Для II LD_{50} для крыс перорально 25 *мг/кг*, для мышей подкожно 25 *мг/кг*. Для мух LD_{100} при контакте 0,01 γ и перорально 0,005 γ (для I соответственно 0,1 γ и 0,03 γ). В. Г.

6863. Положения заместителей при нитровании дибензоселенофена. Уайзман, Гулд (Substitution positions in the nitration of dibenzoselenophene. Wiseman G. E., Gould E. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1061—1062 (англ.)

Нитрованием дибензоселенофена (I)в лед. CH_3COOH получали 4- и 2-мононитропроизводные (II и III), отличающиеся положением заместителя. Строение III доказывали идентичностью УФ-спектра с 2-NO_2-I, полученным из 2-амино-5-нитродифенила (IV). Гидрирование и деселенизация II и III над скелетным Ni-катализатором (СК) приводили к образованию 3-аминодифенила, невозможного в случае других положений NO_2-группы. III синтезировали из 2-селеноциан-5-нитродифенила (V). V приготовляли приливанием р-ра 9 *г* IV в 90 *мл* лед. CH_3COOH к охлажд. при 0° р-ру 4 *г* $NaNO_2$ в 28 *мл* конц. H_2SO_4, через 20 мин. к смеси прибавляли 1 *г* мочевины и 800 *мл* ледяной воды, смесь подщелачивали CH_3COONa, приливали 16 *мл* 3 *М* р-ра NaSeCN, выход V 5,4 *г*, т. пл. 162—163° (из ацетона-спирта). 2,8 *г* V прибавляли к р-ру 6 *г* KOH в 30 *мл* CH_3OH, через 1 час выливали в смесь из 200 *мл* C_6H_6 и 200 *мл* насыщ. р-ра H_3BO_3, из бензольного р-ра получали *бис*-(5-нитро-2)-дифенилилдиселенида (VI), выход 1,9 *г*, т. пл. 192—193° (из ацетона). 1,9 *г* VI прибавляли к р-ру 1,5 *мл* Br_2 в 60 *мл* CCl_4, смесь подогревали, затем охлаждали и осторожно приливали

30 *мл* ацетона, нагревали 2 часа, после удаления р-рителя доливали 30 *мл* CCl_4 и снова грели 2 часа, после удаления CCl_4 остаток экстрагировали порциями по 200 *мл* горячего CH_3OH, получали III, выход 0,91 *г*, т. пл. 184—185°. К р-ру 20 *г* I в 130 *мл* лед. CH_3COOH приливали 8 *мл* дымящей HNO_3, смесь выдерживали при 65° до появления осадка, получали III, выход 11,5*г*, т. пл. 184—185° (из бзл.). Из бензольных вытяжек получили 6 *г* II с т. пл. 133—134° (из сп.). 6 *г* III прибавляли к суспензии 10 *г* СК в 150 *мл* C_6H_6 и гидрировали без давления, пропусканием HCl осаждали 2-аминодибензоселенофен, который выделяли затем NH_4OH, выход 4,7 *г*, т. пл. 92°. Гидрированием III под давлением 3,5 *am* в присутствии СК получали 3-аминодифенил, который осаждали в виде HCl-соли, выход 0,35 *г*, т. пл. 199—200° (и 3 сп.-эф.), ацетильное производное, т. пл. 147°. Аналогичной деселенизацией II получали тот же амин, выход 63%. В. Э.

6864. Перфторированный бутадиен. Хенн, Постелнек (Perfluorinated butadiene. Henne A. L., Postelneck W m.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2334—2335 (англ.)

Разработан новый трехстадийный синтез перфторбутадиена: в круглодонную колбу помещают 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 80 *мл* CH_2Cl_2, 32,7 *г* гранулированного Zn и 0,5 моля 1,2,2-трифтор-1,2-дихлориодэтана. Р-ция начинается мгновенно и регулируется охлаждением ледяной баней. Через 3 часа удаляют не вступивший в р-цию Zn (13,5 *г*) и омыляют на холоду $(CH_3CO)_2O$ при помощи 150 *мл* разб. H_2SO_4, получают 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3, 4-тетрахлорбутан, выход 51%, т. кип. 133—135°, n_D^{14} 1,3832. Полученный продукт дехлорируют цинком в спирте до перфторбутадиена. Н. Г.

6865. Трифторметиламиносалициловые кислоты и относящиеся к ним реакции. Хауптшейн, Саджомо, Стокс (Trifluoromethylaminosalicylic acids and related reactions. Hauptschein Murray, Saggiomo Andrew J., Stokes Charles S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2284—2287 (англ.)

Получен ряд производных трифторметилсалициловой к-ты для исследования физиологич. активности. Карбоксилирование 97,2 *г* *м*-трифторметилфенола (I) проведено по описанному ранее методу (РЖХим, 1955, 14039). Из-за погрешности термопары т-ра р-ции (300°) оказалась выше рекомендуемой. Получено 30 *г* углерода, 7 *г* 4-трифторметилсалициловой к-ты (II), следы салициловой к-ты и 30,6 *г* окситерефталевой к-ты, т. пл. 317—320° (диметиловый эфир, т. пл. 92—93°). Далее исследовалось карбоксилирование 5-трифторметилрезорцина (III) и 5-амино-3-трифторметилфенола (IV), синтезированного по схеме: α,α,α-трифтор-3,5-динитротолуол (V) → α,α,α,-трифтор-3-метокси-5-нитротолуол (VI) 3-трифторметил-5-метоксианилин (VII)→ IV. Р-р 0,3 моля V в 720 *мл* абс. CH_3OH прибавляют по каплям к 20 *г* технич. CH_3ON в 150 *мл* абс. CH_3OH, кипятят 45 мин. и отгоняют р-ритель, выход VI 84%, т. пл. 34—35,5° (из CH_3OH). Восстановлением VI Fe-прошком в водн. NH_4Cl (60°, 4 часа) получают VII, выход 85%, т. пл. 48—49,5° (из петр. эф.); ацетильное производное, т. пл. 118—120° (из петр. эф.). При кипячении VII с HJ (*d* 1,7; 15 час). и отгонкой CH_3J на колонке получают IV, выход 78%, т. пл. 80—81° (из бзл.-петр. эф.). III синтезируют из VII через 3-трифторметил-5-метоксифенол. Смесь 0,026 моля IV и 20 *г* безводн. гранулир. K_2CO_3 размешивают в автоклаве в атмосфере N_2 и насыщают CO_2 (35 *am*). Т-ру повышают за 40—60 час. от 20° до 222°. 6-амино-4-трифторметилсалициловую к-ту (VIII) выделяют подкислением водн. р-ра до pH 6 и экстрагированием эфиром, выход 55%, т. пл. 166° (из воды), повышается при хранении до 171°. Строение VIII доказывают диазотированием и разложением диазораствора в 50%-ном р-ре H_3PO_2 в II, т. пл. 177—178,5°. Карбоксилированием III (25 *am*, 2 неде. ли, 20—120°) получают 4-трифторметил-2,6-диоксибензойную к-ту, т. пл. 183—185°, которая образуется также при гидролизе диазотированной VIII. Карбоксилирование 5-амино-3-метилфенола проводят аналогично III и IV (т-ра за 21 час от 20° до 154°), выход 6-амино-4-метилсалициловой к-ты (IX) 60%, т. пл. 132—133° (разл.). Строение IX доказывают переводом, в условиях аналогичных VIII, в 4-метилсалициловую к-ту, т. пл. 176,5°. 4-амино-3-трифторметилфенол (X), т. пл. 156—158° (из бзл.-петр. эф.) синтезируют восстановительным расщеплением водн. $Na_2S_2O_4$ азокрасителя, полученного сочетанием диазотированной антраниловой к-ты и I. Аналогично синтезируют 5-амино-4-трифторметилсалициловую к-ту, т. пл. 191,5—192° (очищена сублимацией в вакууме при 150°) из азокрасителя, полученного сочетанием диазотированного *м*-нитроанилина с II. Карбоксилирование X провести не удалось. К. Б.

6866. Попытка получения оптически активного β, γ-дидейтеробутирофенона. Холдинг, Росс (The attempted preparation of optically active β, γ-dideuterobutyrophenone. Holding A. F. LeC., Ross W. A.), J. Chem. Soc., 1954, Jan., 145—147 (англ.)

(—)-α-Аллилбензилмоно-3-нитрофталат ((—)-I) восстановлен D_2 в присутствии Pt до (—)-γ,δ-дидейтеро-1 фенилбутилмоно-3-нитрофталата (II). Гидролизом II после тщательной очистки получен оптически-активный γ,δ-дидейтеро-1-фенилбутиловый спирт (III); III окислен в β,γ-дидейтеробутирофенон (IV), который после очистки через семикарбазон (V) и перекристаллизации оказался оптически неактивным. (±)-α-Аллилбензиловый спирт (VI) получен по методу Клименко (ЖРФХО, 1911, **43**, 212), выход 87%, т. кип. 88—90°/3 *мм*, $n_D^{21,5}$ 1,5289, 3,5-динитробензоат VI, т. пл. 90—91° (из водн. сп.). Нагревают 133 *г* VI, 173,5 *г* 3-нитрофталевого ангидрида и 70 *г* пиридина 2 часа при 110—115°; разбавлением равным объемом ацетона и выливанием на смесь HCl (к-ты) и льда получают смесь изомерных I (VII), выход 94%. VII частично разделяют на оптич. изомеры экстрагированием $CHCl_3$; нерастворимая часть представляет рацемат I, выход 33%, т. пл. 155—156° (из бзл.), из растворимой части получают (±)-I, иглы. т. пл. 166—167° (из бзл.). 92 *г* (±)-I растворяют в 2 *л* смеси CH_3OH и $CHCl_3$ (5 : 1), прибавляют 88 *г* стрихнина, нагревают до растворения и упаривают до 1250 *мл*; охлаждением и кристаллизацией получают 53 *г* стрихниновой соли (—)-I, т. пл. 199—200°, $[\alpha]_D^{23}$ —1,73° (*l* 4, *c* 7,80, $CHCl_3$), разложением ее NH_3 получают 26,8 *г* (—)-I, т. пл. 126—127° (из бзл. + петр. эф.), $[\alpha]_D^{20}$ —17,3 (*l* 4, *c* 5,74, $CHCl_3$). 56 *г* эфира I, выделенного из маточного р-ра, обрабатывают 48 *г* цинхонина в 650 *мл* CH_3OH, аналогично указанному выше, получают 23,4 *г* цинхониновой соли (+)-I, т. пл. 192—193°, $[\alpha]_D^{18}$ + 178,5° (*l* 4, *c* 5,80, $CHCl_3$), и (+)-I, выход 12,7 *г*, т. пл. 126—127° (из бзл. + петр. эф.), $[\alpha]_D^{18}$ + 17,9 (*l* 4, *c* 5,76, $CHCl_3$). Из 3 *г* (+)-I перегонкой с паром из р-ра NaOH и экстрагированием отгона получают 1,2 *г* (+)-VI, $n_D^{22,5}$ 1,5253, $[\alpha]_D^{18}$ + 48,3 (*l* 4, *c* 6,74, бзл.). Из 3,1 *г* (—)-I получают 1,2 *г* (—)-VI, $[\alpha]_D^{20}$ — 50,0° (*l* 4, *c* 5,50, бзл.). 3,3 *г* (—)-I гидрируют в присутствии Pt до 1-фенилбутилмоно-3-нитрофталата (VIII), выход 3,0 *г*, т. пл. 131—132° (из бзл. + петр. эф.), $[\alpha]_D^{18}$ —53,2° (*l* 4, *c* 6,81, $CHCl_3$), $[\alpha]_D^{20}$ — 24,3 (*l* 4, *c* 6,81, эф.), $[\alpha]_D^{20}$ — 24,3° (*l* .4, *c* 6,81, эф.). Гидрогенолизом 3,0 *г*

VIII посредством $LiAlH_4$ получают 0,7 *г* (—)-1-фенилбутилового спирта, т. кип. 90—92°/2 *мм*, т. пл. 46—47°, $[\alpha]_D^{20}$ — 44,7° (*l* 4, *c* 5,13, бзл.). К 11,6 *г* (—)-I присоединяют D_2 в присутствии Pt-катализатора в 80 *мл* уксусноэтилового эфира (2 часа, 40—45°) и получают 11 *г* (—)-II, дейтерирование 11,6 *г* (—)-I в эфире при 20° дало 6,6 *г* (—)-II, т. пл. 131—132° (из бзл. + петр. эф.), $[\alpha]_D^{20}$ — 54,1 (*l* 4, *c* 5,82, $CHCl_3$). Из 6,6 *г* II гидролизом получают 2,7 *г* III, т. пл. 45—46°, $[\alpha]_D^{20}$ — 44,7° (*l* 4, *c* 5,17, бзл.), $[\alpha]_D^{20}$ — 49,3° (*l* 4, *c* 5,13, $CHCl_3$). 2,7 *г* III окисляют 1,8 *г* CrO_3 в водн. CH_3COOH (40—56°, 0,5 часа), смесь нейтрализуют р-ром Na_2CO_3 перегоняют с паром; из дистиллата экстрагированием получают 2,3 *г* IV; V, т. пл. 188—190° (из водн. сп.), $\alpha_D^{20} \pm 0{,}02$ (*l* 4, *c* 25,0, CH_3COOH), переводят в IV перегонкой с паром из H_2SO_4. $n_D^{18,5}$ 1,5162, $\alpha_D^{20} \pm 0{,}02°$ (*l* 0,5, без р-рителя). Окисление повторяют с 1,0 *г* III, полученным из маточного р-ра II; гидролизом V получают IV, $n_D^{17,5}$ 1,5166, $\alpha_D^{20} \pm 0{,}02$, (*l* 0,5, без р-рителя).

Р. Л.

6867 К. Гетероциклические соединения [Сб. статей]. Т. 4. Под ред. **Р. Эльдерфилда.** Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1955, 539 стр., 34 р. 75 к.

6868 Д. Изучение 1,2-дипропоксэтена. Хоман (Über 1,2(eins-zwei)-Dipropoxäthen. Hohmann Wolfgang. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1764 (нем.)

6869 Д. Пероксипроизводные ацетальдегида. Доссов (Peroxy-Derivate des Acetaldehyds. Dossow Karlheinz. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1761 (нем.)

6870 Д. Изучение самоокисления метилового эфира 10,12-линолевой кислоты. Милевский (Studie über die Autoxydation des 10-, 12-Linolsäuremethylesters. Milewsky Rudolf. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1767 (нем.)

6871 Д. Изучение самоокисления метилового эфира 9,12-линолевой кислоты. Венцель (Studie über die Autoxydation des 9-, 12-Linolsäuremethylesters. Wentzel Helga. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1772 (нем.)

6872 Д. О новом методе получения моно- и дикарбоновых кислот с длинной цепочкой. Дирикс (Über eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Mono- und Dicarbonsäuren. Dierichs Wolfgang. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 222 (нем.)

6873 Д. О некоторых реакциях присоединения и конденсации нитроуксусного эфира. Фрезе (Über einige Anlagerungs- und Kondensationsreaktionen des Nitroessigesters. Frese Albrecht. Diss., Techn. H., Hannover, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 223 (нем.)

6874 Д. О присоединении меркаптокарбоновых кислот к ненасыщенным кислотам и новый способ получения сульфониевых солей. Ланге (Über die Addition von Mercaptocarbonsäuren an ungesättigte Säuren und eine neue Darstellungsweise von Sulfoniumsalzen. Lange Gisela. Diss., Techn. H., Hannover, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 225 (нем.)

6875 Д. К изучению циклических β-дикарбонильных соединений. Рейсс (Beiträge zur Kenntnis cyclischer β-Dicarbonylverbindungen. Reiß Werner. Diss., Naturwiss.-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 227 (нем.)

6876 Д. Метод количественного определения α-гексахлорциклогексана и попытки расщепления других рацемических галоидоуглеводородов с помощью бруцина. Штук (Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von alpha-Hexachlorcyclohexan und Versuche zur Spaltung anderer racemischer Halogenkohlenwasserstoffe mit Hilfe von Brucin. Stuck Wolfgang. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1771 (нем.)

6877 Д. О новом синтезе альдегидов посредством восстановления метиланилидов карбоновых кислот литийалюминийгидридом. Эберхардт (Eine neue Aldehydsynthese durch Reduktion von Carbonsäuremethylaniliden mit Lithiumaluminiumhydrid. Eberhardt Gert. Diss., Naturwiss.-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 223 (нем.)

6878 Д. Об ассоциации некоторых сульфонамидов. Хартман (Über die Assoziation einiger Sulfonamide. Hartmann Axel. Diss., Techn. H., Hannover, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 224 (нем.)

6879 Д. О хромоизомерных солях *n*-нитробензилцианида. Изучение реакций и синтез дибензоил-*n*-нитрофенилацетонитрила. Банквиц (Über chromoisomere Salze des *p*-Nitrobenzylcyanids. Reaktionsversuche und die Darstellung von Dibenzoyl-*p*-nitrophenyl-acetonitril. Bankwitz R. Gottfried. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1759 (нем.)

6880 Д. К изучению надбензойной и надуксусной кислот. Буссе (Beiträge zur Kenntnis der Benzopersäure und der Acetopersäure. Busse Wolfgang. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1761 (нем.)

6881 Д. О синтезе 1,2,6-замещенных производных нафталина и структурно-родственных соединений. Бидерман (Über die Synthese von 1,2,6-substituierten Naphthalinderivaten und damit strukturell verwandter Verbindungen. Biedermann Winfried. Diss., Naturwiss. F., Erlangen, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1760 (нем.)

6882 Д. О синтезе и исследовании некоторых сульфонамидов тиофенового ряда. Фальк (Über die Darstellung und Untersuchung einiger Sulfonamide der Thiophenreihe. Falk Klaus. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1762 (нем.)

6883 Д. О спазмолитически активных веществах из ряда моноацилпиперазидов. Штенцель (Über Spasmolytika aus der Reihe der Monoacylpiperazide und eine neue Phytolbestimmung und deren Anwendung. Stentzel Lore. Diss. phil., Wien, 1954), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 13, 15 (нем.)

6884 Д. О некоторых производных 4-пирона и 4-пиридона. Фогельзанг (Über einige Derivate des 4-Pyrons und des 4-Pyridons. Vogelsang Gerhard. Diss., Math.-naturwiss. F., Hamburg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 228 (нем.)

6885 Д. К изучению синтеза имидазолинов, оксдиазолинов и оксдиазолов. Борхерт (Beiträge zur Synthese von Imidazolinen, Oxdiazolinen und Oxdiazolen. Borchert Peter. Diss. Techn. H., Hannover, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 222 (нем.)

6886 Д. Действие металлоорганических соединений на амидогруппу. Пирус (Über die Einwirkung von

metallorganischen Verbindungen auf die Carbonamidgruppe. Pyrus Wolufgang. Diss., Mathnaturwiss. F., Hamburg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 226 (нем.)

6887 Д. **Специальные работы по металлоорганическим соединениям ртути и алюминия с учетом электротехнических свойств последних. Бергман** (Spezielle Arbeiten über metallorganische Verbindungen des Quecksilbers und des Aluminiums unter Berücksichtigung der elektrotechnischen Eigenschaften der letzteren. Bergmann Helmut. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1760 (нем.)

6888 Д. **Опыты введения карбоксильных групп в оловоорганические соединения. Моселе** (Versuche zur Einführung von Carboxylgruppen in Sn-organische Verbindungen. Moslé H. G. Diss, Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1767 (нем.)

6889 Д. **Расщепление эфиров аминокислотами. К изучению химии динитрофенильных соединений. Кокёйнер** (Ätherspaltungen durch Aminosäuren. Ein Beitrag zur Chemie der Dinitrophenylverbindungen. Kockläuner Reinhard. Diss., Naturwiss.-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 225 (нем.)

6890 Д. **Обменные реакции триптамина с триметилфениламмонийоксидом и с метиловым эфиром *п*-толуолсульфокислоты и синтез *о*-формиламинобензоилуксусной кислоты. Шюльде** (Umsetzungen von Tryptamin mit Trimethyl-Phenyl-Ammonium-Hydroxyd und mit *p*-Toluolsulfonsäure-Methylester und eine Synthese der *o*-Formylamino-Benzoylessigsäure. Schülde Felix. Diss., Techn. H., Darmstadt), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1770 (нем.)

См. также: раздел *Промышленный органический синтез* и рефераты: алифатич. соединения 6611, 6689, 6695, 6965—6967, 7010; алициклич. 6682; ароматич. 6681, 6683, 6684, 7010, 7014, 7015, 7035, 7670; гетероциклич. 6608, 6610, 6614, 6686, 7670; элементорганич. 6105, 6609, 6687.

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

6891. **Удобный способ получения 2-дезокси-D-рибозы. Ричардс** (A convenient preparation of 2-deoxy-D-ribose. Richards G. N.), Chemistry and Industry, 1953, № 39, 1035 (англ.)

2-дезокси-D-рибоза получается с удовлетворительным выходом при окислении H_2O_2 смеси α- и β-форм Сасоли декстраметасахариновой к-ты по описанной ранее методике (Fletcher H. G. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4646). И. Л.

6892. **Расщепление альдоз в виде их дисульфонов. Мак-Доналд, Фишер** (Degradation of aldoses by means of their disulfones. Mac Donald D. L., Fischer Hermann O. L.), Biochim. et biophys. acta, 1953, **12**, № 1/2, 203—206 (англ.)

Описывается модификация ранее разработанного метода укорочения углеродной цепи углеводов (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2087). Диэтилмеркаптали гексоз могут быть окислены надпропионовой к-той (I) в соответствующие дисульфоны (ДС), которые расщепляются разб. водн. р-ром NH_3 с образованием *бис*-(этансульфонил)-метана (II) и свободной пентозы. К р-ру 2 *г* диэтилмеркапталя D-маннозы (III) в 40 *мл* диоксана (IV) добавляли 4,6 моля I, через 5 мин. охлаждали до 0°, отфильтровывали и промывали холодным IV, выход ДС 90%. К взвеси ДС в воде добавляли каплю конц. р-ра NH_4OH, через 30 мин. извлекали $CHCl_3$ выпавший II, водн. слой выпаривали в вакууме и перекристаллизовывали из CH_3OH; выход D-арабинозы 83% (считая на III). И. Л.

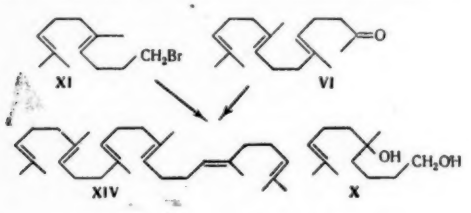
6893. **Трансгликозилирование N-арил-маннозил-,-галактозил- и -лактозил-аминов и тетра-О-ацетил-N-арилглюкозиламина. Богнар, Нанаши. Немет-Нанаши** (Transglycosylation of N-aryl-mannosyl-,-galactosyl-, and -lactosyl-amine, and tetra-O-acetyl-N-arylglucosylamine Bognár R., Nánási P., Nemes-Nánási É.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 193—195 (англ.)

Опыты трансгликозилирования (ТГ) проведены с N-арильными производными D-маннозил-, D-галактозил-, лактозиламинов и тетраацетата D-глюкозиламина. Обратимость процесса доказывается превращением 2,3,4,6-тетраацетата N-*п*-сульфамилфенил-D-глюкозиламина (I) в 2,3,4,6-тетраацетат N-*п*-бромфенил-D-глюкозиламина и обратно. Чистая аномерная форма тетраацетата (II)N-арилглюкозиламина превращается в смесь аномеров в теплом спирт. р-ре HCl; равновесие достигается быстро. Р-ция является новым методом приготовления О-ацетилгликозиламинов и подтверждает пиранозидную структуру этих соединений. Рядом фактов подтверждается высказанное ранее (РЖХим, 1955, 55193) мнение о механизме р-ции ТГ (гидролиз не является промежуточной стадией). Приводится схема процесса, основанная на протонном катализе. Ход р-ции определяется относительной основностью амина; слабоосновные амины легче подвергаются ТГ. 1 *г* N-*п*-сульфамилфенил-D-маннозиламина и 0,5 *г* *п*-толуидина растворяют при кипячении (15 мин.) в смеси 8 *мл* CH_3OH и 4 *мл* воды с 3 каплями конц. HCl; выход N-*п*-толил-D-маннозиламина 70%, т. пл. 182° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{22}$ —178° (*с* 0,9; пиридин), —99,1° (*с* 1,0; CH_3OH). 0,1 *г* N-(4-карбокси-3-оксифенил)-D-лактозиламина и 0,4 *г* сульфаниламида (III) кипятят 5 мин. в 80%-ном CH_3OH с 0,004 *г* HCl. При прибавлении эфира выделяется N-*п*-сульфамилфенил-D-галактозиламин, выход 50%, т. пл. 174, $[\alpha]_D$ —95° (*с* 1,5; пиридин); при гидролизе 0,3 *г* его к-той получают 0,145 *г* III. 1,6 *г* N-(4-карбокси-3-оксифенил)-лактозиламина и 0,6 *г* III кипятят 5 мин, в 12 *мл* 70%-ного спирта, содержащего 0,007 *г* HCl, осаждают эфиром, выход N-*п*-сульфамилфениллактозиламина 55%, т. пл. 208° (из 83% сп.), $[\alpha]_D^{22}$ —66,1° (*с* 1,5; пиридин). 2,1 *г* 2,3,4,6-тетраацетата α-N-фенил-D-глюкозиламина и 0,9 *г* III кипятят 15 мин. в 15 *мл* абс. спирта с 0,05 *мл* конц. HCl; при охлаждении выделяется смесь аномеров I (IV), выход 64%, т. пл. 188—192° (из сп.), $[\alpha]_D^{21}$ +95,0 (*с* 0,9; пиридин) с 96%-ным спиртом, выход 70%, т. пл. 190°, $[\alpha]_D^{22}$ +26,2° (*с* 0,7; пиридин); с $(CH_3CO)_2O + ZnCl_2$ IV дает гексаацетат, т. пл. 115°, $[\alpha]_D$ + 75° (*с* 0,7; пиридин). 1 *г* 2,3,4,6-тетраацетата β-N-фенил-D-глюкозиламина и 0,43 *г* III кипятят 15 мин. в абс. спирте с 0,007 *г* HCl, выход IV 60%, т. пл. 185° (из бзл.), $[\alpha]_D^{22}$ +49,4° (*с* 0,6; пиридин). 0,5 *г* 2,3,4,6-тетраацетата β-N-*п*-толил-D-глюкозиламина (V) и 0,2 *г* III кипятят 7 мин. в 2 *мл* абс. спирта с 0,004 *г* HCl; прибавлением 10 *мл* воды выделяют IV, выход 0,22 *г*, т. пл. 185—192° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ —30,0° (*с* 0,9; пиридин). Из маточного р-ра получают еще 0,15 *г* IV, т. пл. 180°, $[\alpha]_D^{22}$ +58,0° (*с* 0,9; пиридин). V и тетраацетат α-изомера дают в этих условиях равновесную смесь при кипячении 1—2 мин.; после кипячения 7 мин. получают обратно только 47% неизмененного соединения; в присутствии

небольшого кол-ва пиридина заметного гидролиза при кипячении не наблюдается и 91% неизмененного соединения может быть выделен обратно. Из 0,5 *г* V ($[\alpha]_D$ —48°) и 0,4 *г* *n*-броманилина (VI) по тому же методу получают 0,3 *г* смеси аномеров II (VII), т. пл. 158° (из сп.), $[\alpha]_D^{22}$ —68° (*с* 0,9; пиридин); дальнейшее разбавление водой маточного р-ра дает еще 0,1 *г* VII (общий выход 50%), т. пл. 123°, $[\alpha]_D^{22}$ +86° (*с* 0,9; пиридин). Из 0,5 β-формы I ($[\alpha]_D$ —54°) и 0,4 *г* VI тем же методом получают VII, выход 60%, т. пл. 161°, ($[\alpha]_D^{22}$ — 56,5° (*с* 0,9; пиридин), —31,6° (*с* 0,7; хлф.). α-Форма I, $[\alpha]_D$ +155°) дает такой же продукт, с тем же выходом. Из смеси исходных аномеров I после кипячения (7 мин.) в условиях ТГ получают обратно 57% неизмененных в-в, в присутствии пиридина — 89%. 1 моль II ($[\alpha]_D$ —42°) и 2,15 моля III в абс. спирте с небольшим кол-вом HCl дают IV, т. пл. 184—190° (из сп.), $[\alpha]_D^{22}$ —35,0° (*с* 0,9; пиридин). Из маточного р-ра выделяют IV (общий выход 60%) с $[\alpha]_D^{22}$ +48,8° (*с* 0,9: пиридин). З. В.

6894. Синтез изосквалена. Мондон (Die Synthese des Isosqualens. Mondon Albert), Chem. Ber., 1955, **88**, № 5, 724—732 (нем.)

Из гераниола (I) действием PBr_3 получен геранилбромид (II), р-цией которого с Na-ацетоуксусным эфиром (III) синтезирован геранилацетоуксусный эфир (IV). Омыление IV с последующим декарбоксилированием привело к геранилацетону (V). Аналогичным путем DL-неролидол переведен в фарнезилацетон (VI). Р-цией II с Na-малоновым эфиром (VII) получена геранилуксусная к-та (VIII), содержащая примесь δ-лактона. При восстановлении $LiAlH_4$ VIII образовал бисгомогераниол (IX) наряду с гликолем (X). При обработке PBr_3 IX дал бисгомогеранилбромид (XI). Р-цией Гриньяра из XI и VI получен главным образом изоскваленовый спирт (XII) наряду с 2,6-диметилдекадиеном-2,6



(XIII). Выделен также продукт (XIV) $C_{36}H_{58}O$, образовавшийся в результате альдольной конденсации двух молекул VI с последующей дегидратацией. Гидрирование XIII привело к 2,6-диметилдекану (XV). Дегидратацией XII с $POCl_3$ в пиридине синтезирован изосквален (XVI), который при гидрировании дал пергидроизосквален (XVII), а при р-ции с HCl образовал гексагидрохлорид (XVIII), полученный также и из XII. К смеси 154 *г* I, 170 *мл* петр. эфира и 5 *мл* пиридина при 0° прибавляют 120 *г* PBr_3. Через 15 час. смесь, разб. петр. эфиром, прибавляют по каплям к охлажд. р-ру III (из 23 *г* Na, 350 *мл* абс. C_2H_5OH и 145 *г* ацетоуксусного эфира), получают 228 *г* неочищ. IV, который при кипячении (60 час.) в водно-спирт. р-ре NaOH дает V, выход 69,5%, т. кип. 127—130°/10 *мм*, 70—72°/0,05 *мм*, n_D^{20} 1,4662. Аналогичным образом из 160 *г* DL-неролидола приготовляют VI, выход 45%, т. кип. 99—100°/0,01 *мм*, n_D^{20} 1,4808, семикарбазон, т. пл. 83° (из водн. CH_3OH). Из II и VII синтезируют (в условиях получения IV) геранилмалоновый эфир, выход 62%, т. кип. 137—143°/0,3 *мм*, n_D^{20} 1,4611. Последний при омылении и декарбоксилировании дает VIII, выход колич., т. кип. 96—97°/0,005 *мм*, n_D^{20} 1,4740. Восстановление VIII (33,1 *г*) $LiAlH_4$ (6 *г*) в эфире приводит к IX, выход 82%, т. кип. 80°/0,06 *мм*. 135°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4752 и X, т. кип. 108°/0,02 *мм*, n_D^{20} 1,4802. Р-цией с PBr_3 (9,9 *г*) в присутствии пиридина IX (18,2 *г*) переводят в XI, выход 77%, т. кип. 60°/0,01 *мм*, n_D^{20} 1,4933. К реактиву Гриньяра (из 1,76 *г* Mg, 17 *г* XI в 75 *мл* эфира в атмосфере N_2) при 20° прибавляют р-р 14 *г* VI в 85 *мл* эфира, выделяют XIII, выход 2,66 *г*, т. кип. 84°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4554; XII, выход 57,8%, т. кип. 185° (т-ра бани)/0,0001 *мм*, n_D^{22} 1,4955, d_4^{22} 0,8826, и XIV, выход 1,8 *г*, т. кип. 200—210°/0,0001 *мм*, n_D^{20} 1,5053, $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (ε 9300, в CH_3OH). Гидрированием XIII с Pt в лед. CH_3COOH-этилацетате приготовляют XV, т. кип. 77°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4270. 9 *г* XII дегидратируют $POCl_3$ (2 *мл*) в пиридине (5 *мл*) в атмосфере N_2 (12 час.), получают XVI, выход 80%, т. кип. 170°/0,01 *мм*, n_D^{20} 1,4965, d_4^{20} 0,8679. XVI при гидрировании с Pt в лед. CH_3COOH дает XVII, т. кип. 170°/0,01 *мм*, n_D^{20} 1,4561, и небольшое кол-во неидентифицированного кристаллич. в-ва, т-ра сублимации 100°/0,001 *мм*. Р-р 1 *г* XVI в 3 *мл* ацетона насыщают при 0° HCl (газом), выделяют XVIII, т. пл. 115—119° (из ацетона) и 98° (из эф.). Г. С.

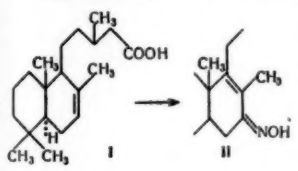
6895. Восстановление эфиров фенолов в этиленовые и насыщенные терпеновые кетоны. Дюпон, Дюлу, Крабб (Réduction d'éthers phénoliques en cétones terpéniques éthyléniques et saturées. Dupont Georges, Dulou Raymond, Crabbe Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 5, 621—624 (франц.)

Восстановлением метилового эфира тимола (I) при помощи Li в жидком NH_3 из продуктов р-ции наряду с пиперитоном (II) выделен ранее не описанный Δ^6-ментенон-3 (III) и ~8% ментона (IV). При таком же восстановлении метилового эфира карвакрола (V) наряду с карвеноном (VI) обнаружен 1-метил-4-изопропил-Δ^1-циклогексенон-2 (VII). К перемешиваемой смеси 33 *г* I, 100 *мл* абс. эфира и 200 *мл* жидкого NH_3 маленькими порциями через каждые 10 мин. прибавляют 7 *г* Li, перемешивают 20 мин. и затем при перемешивании в течение 1 часа по каплям добавляют 75 *г* абс. спирта, причем р-р обесцвечивается. Разгонкой выделяют низкокипящую фракцию, 5 *г*, т. кип. 80—98°/14 *мм*, n_D^{17} 1,468, после обработки которой с помощью $KMnO_4$ получают 2,4 *г* IV, т. кип. 85—89°/14 *мм*, n_D^{17} 1,4570, d_4^{17} 0,898; семикарбазон, т. пл. 186—187°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 146°. Образование IV объясняют или присоединением 4 атомов Li к I или восстановлением двойной связи (1,6), выделяющимся H_2. Из высококипящей фракции, 23 *г*, т. кип. 99—110°/14 *мм*, n_D^{17} 1,475, обладающей запахом ментола, разгонкой выделяют III, т. кип. 97—105°/13 *мм*, n_D^{19} 1,4718, d_4^{17} 0,926; УФ-спектр указывает на отсутствие конъюгированных двойных связей; при окислении III с $KMnO_4$ в щел. среде получают 3-изопропил-4,6-дикетогептановую к-ту (VIII), дающую характерные цветные р-ции β-дикетона и образующую медный комплекс; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 95°. III под влиянием разб. H_2SO_4 при 0° изомеризуется в II, поэтому производные III обычно сопровождают

соответствующие производные II. Из продуктов восстановления V перегонкой выделяют две фракции: 1-я фракция, т. кип. 100—104°/20 *мм*, n_D^{18} 1,4880, d_4^{19} 0,922; на основании комб. расс. спектра (линия 1712 $см^{-1}$) содержит карвоментон (в смеси с V), 2,4-динитрофенилгидразон (очищ. хроматографированием на Al_2O_3), т. пл. 161°; 2-я фракция, т. кип. 104—106°/20 *мм*, n_D^{18} 1,4990, d_4^{19} 0,942, на основании спектра комб. расс. содержит VII, легко изомеризующийся в кислой среде в VI, что делает невозможным получение производных VII. Приведены спектры комб. расс. III и VII. Е. С.

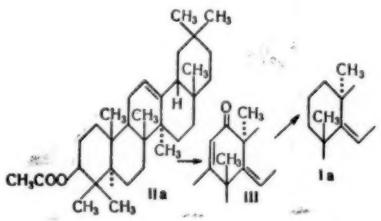
6896. Строение кативиновой кислоты. Грант, Зейсс (The structure of cativic acid. Grant Frederick W., Jr, Zeiss Harold H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 19, 5001—5002 (англ.)

Установлено строение кативиновой к-ты (I), т. пл. 80—82°, $[\alpha]_D^{26}$ —6,54° (сп.), полученной из смолы *Prioria copaifera* Griseb. Дегидрогенизацией I над Pd/C получен 1,2,5,6-тетраметилнафталин, т. пл. 114,5—115°; пикрат, т. пл. 151—153°; тринитробензолат, т. пл. 180—181°. Дегидрогенизация I с Se при 325° привела к 1,1,4,7-тетраметилфеналану. Каталитич. гидрогенизацией I с последующей этерификацией получен метиловый эфир дигидрокативиновой к-ты, т. пл. 43—44°, $[\alpha]_D^{27}$ + 23,4°; последний при разложении по Барбье-Виланду дал метилкетон [семикарбазон, т. пл. 201,5—202°, $[\alpha]_D^{31}$ + 66,6° (хлф.)], полученный также при разложении маноола (Hosking J. R., Brandt C. W., Ber., 1935, **68**, 1311). Метиловый эфир кативиновой к-ты, n_D^{25} 1,4954, $[\alpha]_D^{30}$ — 7,51°, полученный этерификацией I диазометаном при р-ции с амилнитритом и конц. HCl в C_6H_6 при —30°, дал α,β-ненасыщ. оксим (II), т. пл. 121,5—122°. Л. С.



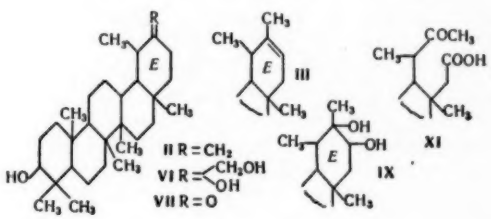
6897. Частичный синтез тараксерола. Битон, Спринг, Стивенсон, Стюарт (The partial synthesis of taraxerol. Beaton J. M., Spring F. S., Stevenson Robert, Stewart J. L.), Chemistry and Industry, 1955, № 2, 35 (англ.)

Описан частичный синтез тараксерола (Δ^{14}-изоолеанен-ола-3β) (I) из β-амирина (II). Ацетат II (IIa) превращают известным методом (Green J. и др., J. Chem. Soc., 1944, 527) в ацетат $\Delta^{9,14}$-изоолеандиенол-3β-она-12 (III), который при восстановлении с Li в NH_3 и реацетилировании дает ацетат Δ^{14}-изоолеанен-ол-3β-она-12 (IV), т. пл. 298—300° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ — 30, —29° (*с* 1,2, 1,1; хлф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 2060 А (ε 4300), (хлф.) 2850 А (ε 50). Восстановление IV по Кижнеру приводит к ацетату I (Ia), т. пл. 302—304°, $[\alpha]_D$ +10,5° (*с* 1,8; хлф.). Тараксен, углеводород, выделенный из лишайника, может быть получен из I заменой 3β-ОН-группы на водород и, следовательно, является Δ^{14}-изоолеананом, в то время как ранее (см. РЖХим, 1955, 9565) ему приписывалась структура Δ^{18}-13α-олеанена (13-изогерманицена). Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1955, 49006. С. Г.



6898. К изучению тритерпеновых спиртов тараксастерола и ψ-тараксастерола. Фрушторфер (Zur Kenntnis der Triterpenalkohole Taraxasterol und ψ-Taraxasterol. Fruhstorfer Wolfgang), Chem. Ber., 1954, **87**, № 3, 423—435 (нем.)

Из спиртового экстракта артишоков (*Cynara scolymus*) выделена неомыляемая фракция, хроматографированием которой получены «изолактуцерол» (I) и тараксастерол (II), известные ранее. Показано, что I является смесью II и ψ-тараксастерола (III) (1 : 1). Окислением I получают кетон, восстановление которого дает тараксастен (IV) и ψ-тараксастен (V). Окислением IV с помощью OsO_4 получают смесь трех диолов, из которой выделен тараксастандиол (VI). Обработка VI $(CH_3COO)_4Pb$ приводит к портараксастанону (VII), который дает с коричным альдегидом α-циннамилиденпортараксастанон (VIII). Проведенные превращения подтверждают предложенное ранее для II строение. Окислением V с OsO_4 получают два изомерных диола (IX) и (X), окислением которых хромовой к-той выделяют к-ту (XI). Осторожное окисление одного из диолов (ψ-тараксастандиола-II) приводит к кетолу (XII) и кетоальдегиду (XIII). Эти превращения, а также ИК-спектр подтверждают строение III. 200 *г* экстракта артишоков кипятят 1 час с р-ром 50 *г* КОН в 600 *мл* C_2H_5OH. После упаривания на $^2/_3$ и добавления воды р-р извлекают 1500 *мл* эфира. Из эфирного экстракта получают 9,7 *г* неочищ. смеси неомыляемых в-в. Хроматографированием 14 *г* этой смеси на Al_2O_3 и вымыванием C_6H_6 получают 0,43 *г* II, который очищают через бензоат. Бензоат II, т. пл. 246—247° (из хлф.-сп.). Омылением бензоата с последующим хроматографированием получают II с т. пл. 222—222,5° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ + 93°. Ацетат II, т. пл. 248° (из хлф.-сп.), $[\alpha]_D^{21}$ +96° (*с* 1,31). Окислением II хромовой к-той получают тараксастенон, т. пл. 186—187° (из сп.), $[\alpha]_D^{19}$ +155° (*с* 0,66). Кроме того, при хроматографировании смеси получают 6,8 *г* I с т. пл. 201—202,5° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ +72° (*с* 1,78). Ацетат I, т. пл. 236—238° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ + 103° (*с* 1,11). Бензоат I, т. пл. 262° (из хлф.-сп.), $[\alpha]_D^{23}$ + 94° (*с* 0,96). Окислением I CrO_3 получают тараксастенон (XIV), т. пл. 181—182,5° (из сп.), $[\alpha]_D^{23}$ + 113° (*с* 1,43). Семикарбазон XIV, т. пл. 275—276°, с разлож. (из сп.). 2,4-динитрофенилгидразон XIV, т. пл. 271° с разлож. (из хлф.-сп.). 0,5 *г* I гидрируют над 50 *мг* PtO_2 в абс. C_2H_5OH (20°, 6 час.), получают тараксастанол (XV), т. пл. 212—213° (из сп.), $[\alpha]_D^{23}$ + 24° (*с* 1,05). Ацетат

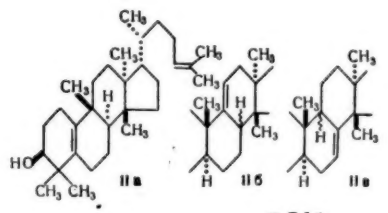


XV, т. пл. 246—248° (из CH_2Cl_2-сп.), $[\alpha]_D^{25}+40°$ (*с* 1,19). Р-р 0,1 *г* I в 5 *мл* C_6H_6 кипятят с 10 *мл* 10%-ного р-ра H_2SO_4 в течение 5 час. Р-р разбавляют водой и хроматографируют полученный продукт на Al_2O_3, вымывают C_6H_6-CH_3COCH_3 (20:1) 95 *мг* III с т. пл. 213—215° (из сп.), $[\alpha]_D^{23}+41°$ (*с* 0,79). Ацетат III, т. пл. 238—240° (из CH_2Cl_2-сп.), $[\alpha]_D^{24}+56°$ (*с* 0,97). Бензоат III, т. пл. 275—278° (из CH_2Cl_2-сп.), $[\alpha]_D^{24}+72°$ (с 1,18). Окислением III CrO_3 получают ψ-тараксастенон (XVI) с т. пл. 172—172,5° (из сп.), $[\alpha]_D^{19}+85°$ (*с* 1,16). Динитрофенилгидразон XVI, т. пл. 273° с разл. (из хлф.-сп.). Смесь 0,85 *г* семикарбазона XIV, 0,7 *г* KOH, 1,5 *мл* гидразингидрата и 50 *мл* диэтиленгликоля обрабатывают по методу (Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2487). Получают 0,76 *г* смеси тараксастена (IV) и ψ-тараксастена (V) с т. пл. 197° (из хлф.-сп.), $[\alpha]_D^{22}+85°$ (*с* 1,34). Аналогичным образом из 2,2 *г* XVI получают 1,25 *г* V с т. пл. 184—184,5° (из хлф.-сп.), $[\alpha]_D^{23}+52°$ (*с* 1,26). К р-ру 0,32 *г* смеси IV и V в 10 *мл* C_5H_5N и 6 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,195 *г* OsO_4. После стояния (20°, 12 суток) р-р упаривают досуха. Остаток растворяют в 10 *мл* C_2H_5OH и 5 *мл* C_6H_6. Р-р кипятят с 1,5 *г* маннита и 5 *мл* 2 н. р-ра NaOH в течение 8 час. После разбавления водой извлекают C_6H_6 смесь, которую хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом вымывают 80 *мг* смеси IV и V, затем смесью C_6H_6 - CH_3COCH_3 (5:1) вымывают 30 *мг* смолы, смесью C_6H_6 - CH_3COCH_3 (6:1) выделяют 5 *мг* неизвестного в-ва с т. пл. 210° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}+9\pm2°$ (*с* 0,3), затем 30 *мг* ψ-тараксандиола-I (IX) с т. пл. 245—247° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{20}\ 0\pm2°$ (*с* 0,35); 0,1 *г* ψ-тараксандиола-II (X) с т. пл. 257° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{23}+31°$ (*с* 0,78); смесью C_6H_6-CH_3COCH_3 (3:1) вымывают 70 *мг* VI с т. пл. 232—234° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{23}+95°$ (*с* 1,18). Моноацетат IX, т. пл. 237° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{24}-18°$ (*с* 0,84), ИК-спектр 2,83 μ, 5,83 μ, 8,06 μ. Моноацетат X, т. пл. 192—193° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{24}+44°$ (*с* 0,69), ИК-спектр 2,95 μ, 5,79 μ, 8,05 μ. 1,25 *г* ψ-тараксастена (V) обрабатывают 0,75 *г* OsO_4 аналогичным образом. После хроматографии получают 0,175 *г* смеси углеводородов, 0,1 *г* IX и 0,94 *г* X. Полученная смесь углеводородов состоит главным образом из в-ва $C_{30}H_{50}$ с т. пл. 143—145° (из хлф. сп.), $[\alpha]_D^{21}+72°$ (*с* 1,14). Р-р 45 *мг* VI в 10 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают 80 *мг* $(CH_3COO)_4Pb$. После стояния (20°, 5 час.) продукт осаждают водой и хроматографируют смесью C_6H_6-CH_2Cl_2 (5:1), вымывают 30 *мг* норгораксастанона (VII), т. пл. 249—251° (из сп.), $[\alpha]_D^{21}+15\pm2°$ (*с* 0,38). Динитрофенилгидразон VII, т. пл. 243—244° (из хлф.-сп.), $\lambda_{макс}$ 370 *мμ* (ε 22700, $CHCl_3$). При стоянии (20°, 15 час.) смеси 8 *мг* VII, 2 капель $C_2H_5CH{=}CHCHO$ с р-ром 7 *мг* Na в 15 *мл* абс. C_2H_5OH с последующим хроматографированием получают 8 *мг* циннамилиденнорграксастанона (VIII) с т. пл. 310—312° (из хлф.-сп.), $\lambda_{макс}$ 229 *мμ* (ε 7400), $\lambda_{макс}$ 327 *мμ* (ε 34600, эф.). К р-ру 85 *мг* X в 10 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 1,2 *мл* 0,5 н. р-ра хромовой к-ты в лед. CH_3COOH. После стояния 12 час. смесь разделяют на кислую и нейтр. фракции. Кислую фракцию метилируют CH_2N_2, получают 37 *мг* метилового эфира XI (XIX) с т. пл. 180—182° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{19}+34°$ (*с* 0,75), ИК-спектр 5,78, 5,84 μ. XIX получают аналогично и из IX. Из нейтр. фракции хроматографированием с помощью C_6H_6 получают XIII с т. пл. 205—206° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{21}+114\pm3°$ (*с* 0,33), ИК-спектр 5,74 μ. Смесь моно- и *бис*-(динитрофенилгидразонов) XIII, т. пл. 292—295° (разл.). Далее с помощью C_6H_6-CH_3COCH_3 (20:1) из смеси нейтр. продуктов выделяют 28 *мг* XII с т. пл. 227—229° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{21}+4\pm2°$ (*с* 0,4), ИК-спектр 2,95, 5,88 μ. Выделена также вторая модификация XII с т. пл. 204—205°. Смесь 0,56 *г* X, 0,74 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ в 100 *мл* лед. CH_3COOH выдерживают при 20° 5 час. При хроматографировании продукта р-ции с помощью C_6H_6-$CHCl_3$ (8:1) вымывают 0,245 *г* изомера XVI с т. пл. 226—231° (разл.; из сп.), $[\alpha]_D^{18}-40°$ (*с* 1,12), ИК-спектр 6,02, 6,21 μ; УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 257 *мμ* (ε 11800, сп.). Семикарбазон, т. пл. 310—320° (из бзл.-сп.), УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 280 *мμ* (ε 26600, сп.). Р-р 30 *мг* XII в 5 *мл* пиридина нагревают (100°, 30 мин.) с 0,5 *мл* $POCl_3$. При хроматографировании неочищ. продукта смесью $C_6H_6=CHCl_3$ (8:1) вымывают 0,7 *мг* другого изомера XVI с т. пл. 237—238° (из сп.), ИК-спектр 6,01, 6,11 μ; УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 239 *мμ* (ε 10300, сп.), II и III дают эвтектику с т. пл. 205—206°, XIV и XVI дают молекулярное соединение с т. пл. 182—183°, выделены две эвтектики с т. пл. 179° и т. пл. 166—167°.

Г. С.

6899. Строение и стереохимия бутироспермола. Эрвин, Лори, Мак-Наб, Спринг (The constitution and stereochemistry of butyrospermol. Irvine D. S., Lawrie William, McNab A. S., Spring F. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 22, 626 (англ.)

Ацетат бутироспермола (I), т. пл. 143,5—145°, $[\alpha]_D+11°$ (*с* 2), при гидрировании дает ацетат дигидробутироспермола, т. пл. 135,5—136°, $[\alpha]_D+10{,}7°$ (*с* 2), который под влиянием HCl в $CHCl_3$ (0°, 2 часа) изомеризуется в ацетат дигидроизобутироспермола, т. пл. 124,5—125,5°, $[\alpha]_D+31{,}6°$ (*с* 2,3). Последний идентичен эйфенилацетату и окисляется CrO_3 до ацетата эйфен-8-дион-7,11-ола-3β, т. пл. 110—111°, $[\alpha]_D+19{,}7°$ (с 1), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2710 А (ε 8100), а при действии HCl + CH_3COOH превращается в изоэйфенилацетат, т. пл. 111°, $[\alpha]_D-10°$ (*с* 1,6). При бромировании I 1 молем Br_2 в $CHCl_3$ (0°), изомеризации HCl в $CHCl_3$ (0°, 2 часа) и дебромировании Zn-пылью в CH_3COOH образуется ацетат эйфола, т. пл. 106,5—107,5°, $[\alpha]_D+40°$ (*с* 0,8). Поэтому бутироспермол должен иметь строение (IIа), (IIб) или (IIв). Все $[\alpha]_D$ определены при ~20° в $CHCl_3$.

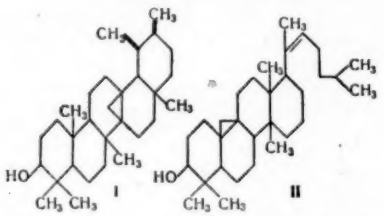


М. К.

6900. Строение филлантола и циклоартенола. Бартон, Уорнхофф (The constitutions of phyllanthol and cycloartenol. Barton D. H. R., Warnhoff E. W.), Chemistry and Industry, 1954, № 8, 220—221 (англ.)

На основании данных ИК-спектров поглощения в области C—H и C—D связей метильной группы показано, что филлантол имеет строение (I), а циклоартенол

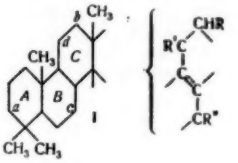
строение (II). Метод основан на сравнении интенсивности частот вблизи 1380 $см^{-1}$ для различных соединений. Эта интенсивность изменяется пропорционально числу одиночных CH_3-групп. Так, при изомеризации



I в амирин (с помощью HCl в $CHCl_3$) возникает новая 6-я CH_3-группа, при этом интенсивность поглощения пропорционально увеличивается. При аналогичной обработке I DCl в $CHCl_3$ интенсивность поглощения остается прежней, что говорит о возникновении CH_2D-группы, что и подтверждает ф-лу I. Аналогичное сравнение спектров II, $\Delta^{9,11}$-ланостена и 19-дейтероланостена приводит к подтверждению ф-лы II. С. А.

6901. Химия тритерпенов. Часть XV. Положение нереакционноспособной двойной связи в полипореновой кислоте А. Холсолл, Джонс, Лемин (The chemistry of the triterpenes. Part XV. The environment of the unreactive double bond of polyporenic acid A. Halsall T. G., Jones E. R. H., Lemin A. J.), J. Chem. Soc., 1953, Febr., 468—475 (англ.)

Изучением ИК- и УФ-спектров продуктов окисления производных полипореновой к-ты А (I) получены дополнительные данные о строении колец *B* и *C* молекулы I. Диацетат метилового эфира I (II) окислением CrO_3 превращают в a, b-диацетат метилового эфира c,d-дикетополипореновой к-ты А (III). Диацетат метилового эфира дигидро-II-полипореновой к-ты А (IV) окисляют аналогично в a,b-диацетат метилового эфира c,d-дикетодигидро-II-полипореновой к-ты А (V), а в более мягких условиях в ацетат метилового эфира дезоксикетодигидро-II-полипореновой к-ты А (VI), окисляемый далее в a-ацетат метилового эфира b-дезокси-c, d-дикетодигидро-II-полипореновой к-ты А и a, b-диацетат метилового эфира c-кетодигидро-II-полипореновой к-ты А (VII), УФ-спектр метилового эфира a,b,c,d-тетракетополипореновой к-ты А (VIII) ($\lambda_{макс}$ 2830A, ε 9000), полученного окислением (CrO_3) метилового эфира a,b-дикетополипореновой к-ты А (IX), пока-



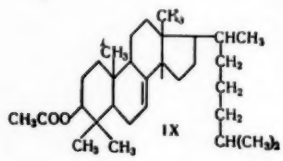
II, V R = $OCOCH_3$, R′ = R″ = H_2 III, VI R = $OCOCH_3$, R′ = R″ = O IV, R = H, R′ = R″ = O VII, R=H, R′ = H_2, R″ = O

зывает, что одна из CO-групп в IX находится в α-положении к CH_2-группе, подвергающейся окислению, и в β-положении к нереакционноспособной двойной связи. Получение монометилового эфира трикарбоновой к-ты (X) окислением VIII щел. H_2O_2 подтверждает присутствие циклич. α-дикетонной группировки, наличие которой в a-ацетате метилового эфира b,c,d-трикетополипореновой к-ты А (XI) [полученном окислением a-ацетата метилового эфира b-кетополипореновой к-ты А (XII)] свидетельствует о β-положении b-CO-группы в XI и b-OH-группы в I к нереакционноспособной двойной связи. Восстановлением V и VII Zn и CH_3COOH получены соответственно, a-ацетат метилового эфира b-дезокси-c, d-дикетотетрагидро-II-полипореновой к-ты А (XIII) и VI. Легкость перехода VII в диенон (XIV) при кипячении со щелочью или CH_3COOH свидетельствует о полюсном положении b-OH-группы в I и подтверждает положение c-CO-группы в VII. Взаимодействием VII с SeO_2 получен триенон (XV), содержащий CH_3COO-группу (УФ-спектр, 2600, 3270A), дальнейшее окисление которого приводит, повидимому, к триевтриону. Строение колец B и C молекулы I подтверждено получением 1,2,8-триметилфенантрена (XVI) при дегидрировании I с Se. Предположено, что a-OH-группа в I находится рядом с гем-диметильными группами, а понижение реакционноспособности c-OH-группы в I обусловлено присутствием CH_3 группы у C-атома, соответствующего $C_{(14)}$ в молекуле стероидов. Смесь 1,7 *г* II, 70 *мл* CH_3COOH и 3 *г* CrO_3 нагревают 90 мин. при 80—90°, разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Остаток (1 *г*) после отгонки эфира хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют III, выход 0,5 *г*, т. пл. 141—142° (из CH_3OH), $\alpha_D^{20} + 40{,}5°$ (*c* 0,60), ИК-спектр 900 $см^{-1}$, УФ-спектр 2730 A, ε 9500. 1,5 *г* IV, 70 *мл* CH_3COOH и 2,4 *г* CrO_3 нагревают 50 мин. при 80—90°, обрабатывают как указано выше, р-р остатка (0,65 *г*) в 20 *мл* C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют a-ацетат метилового эфира b,c,d-трикетодигидро-II-полипореновой к-ты, выход 60 *мг*, т. пл. 150—151,5° (из CH_3OH), УФ-спектр 2840A, ε 8150 и V, выход 0,45 *г* т. пл. 148—149,5° (из CH_3OH), $\alpha_D^{20} + 176°$ (*c* 0,15), УФ-спектр 2730A, ε 9500. 2 *г* IV, 100 *мл* CH_3COOH и 0,9 *г* CrO_3 нагревают 10 мин. при 80—90°, обрабатывают, р-р остатка (1,95 *г*) в 500 *мл* смеси C_6H_6-эфир (7 : 3) хроматографируют на Al_2O_3 и получают VII, выход 1,3 *г*, т. пл. 172—174° (испр., из CH_3OH), $\alpha_D^{20} + 60°$ (*c* 0,94; $CHCl_3$), ИК-спектр (в парафиновом масле) 1658 $см^{-1}$, УФ-спектр 2510A, ε 10000. Когда реакционную массу перед разбавлением водой охлаждают до 20°, из 2 *г* IV получают 0,4 *г* V, т. пл. 194—195° (из CH_3OH), $\alpha_D^{20} - 27°$ (*c* 0,61), УФ-спектр 3180A, ε 7600 и VII, выход 1,5 *г*. Смесь 1,5 *г* IX, 70 *мл* CH_3COOH и 2,4 *г* CrO_3 нагревают 30 мин. при 80—90°. После обработки и хроматографирования на Al_2O_3 выделяют VIII, выход 0,4 *г* т. пл. 141—142° (испр., из CH_3OH), $\alpha_D^{20} + 34°$ (*c* 0,8). 170 *мг* X в 20 *мл* диоксана, 8 *мл* 10%-ного KOH в CH_3OH и 4 *мл* H_2O_2 нагревают по 10 мин. при 50°, затем при 20° (добавив 1 *мл* H_2O_2), выливают в воду, экстрагируют эфиром и получают нейтр. сложный эфир, выход 40 *мг* (неочищ.), т. пл. 173,5—174,5° (испр., из CH_3OH), $\alpha_D^{20} + 59{,}5°$ (*c* 0,78), УФ-спектр 2410A, ε 9200 и X. выход 120 *мг* (неочищ.), $\alpha_D^{20} - 22{,}5°$ (*c* 1,77), УФ-спектр 2390—2400A, ε 8300; триметиловый эфир (р-р 120 *мг* X в 5 *мл* ацетона, CH_2N_2, 30 мин., 20°), выход 100 *мг*, $\alpha_D^{20} - 23°$ (*c* 0,55), УФ-спектр 2360—2380A, ε 8500. Смесь 1,4 *г* XII, 70 *мл* CH_3COOH и 2,14 *г* CrO_3 нагревают 10 мин. при 80—90°, обрабатывают и выделяют XI, выход 0,6 *г* (неочищ.), т. пл. 158—159° (из CH_3OH), $\alpha_D^{20} - 103°$ (*c* 1,0), УФ-спектр 2840A, ε 9250. 1,14 *г* XI в 60 *мл* диоксана, 40 *мл* 10%-ного KOH в CH_3OH и 15 *мл* H_2O_2 нагревают по 10 мин. при 50°, затем при 20° (добавив 10 *мл* H_2O_2), обрабатывают, продукт разделяют экстракцией щелочью на 0,03 *г* нейтр. в-в. и X, выход 1 *г* (неочищ.) К кипящему р-ру 80 *мг* V в 10 *мл* CH_3COOH прибавляют (45 мин.) 500 *мг* Zn-пыли, фильтруют в воду, экстрагируют эфиром, и получают XIII, выход 75 *мг* (неочищ.), т. пл.

164—165° (из CH_3OH), α_D^{20} + 39,5° (*с* 0,34), УФ-спектр 2730, 2100А (ε 5,490), ИК-спектр 1708, 1738 *см*$^{-1}$. Этим же методом из 400 *мг* **VII**, 20 *мл* CH_3COOH и 1,5 *г* Zn-пыли получают 360 *мг* нейтр. фракции, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделяют **VI**, т. пл. 210—212,5° (испр., из $CH_3OH + CHCl_3$), α_D^{20} — 67,5° (*с* 0,48), УФ-спектр 2540А, ε 10000. Аналогично из 115 *мг* **XIV** получают 100 *мг* **VI**. Кипячением 30 мин. смеси 230 *мг* **VII** с 20 *мл* 1%-ного КОН в CH_3OH синтезируют **XIV**, выход 200 *мг* (неочищ.), т. пл. 192—193° (из CH_3OH), α_D^{20} — 31° (*с* 0,53). УФ-спектр 3180А, ε 6650, полученный также кипячением (2 часа) смеси 275 *мг* **VII** с 20 *мл* CH_3COOH. Р-р 320 *мг* **VII** в 100 *мл* CH_3COOH кипятят 3 часа с 200 *мг* SeO_2, выливают в воду и из нейтр. части (300 *мг*) хроматографированием эфирного р-ра на Al_2O_3 выделяют **XV**, выход 260 *мг*, т. пл. 171—174° (из CH_3OH), α_D^{20} + 29° (*с* 0,52), УФ-спектр 2600, 3270А (ε 9600, 9600). 20 *г* **I** нагревают при 220—230° в токе N_2 и затем при 320°, добавляют 30 *г* Se (сначала 10 *г* и затем через каждый час по 5 *г*), нагревают еще 30 час., охлаждают и экстрагируют смесью эфира-C_6H_6 и перегоняют. Хроматографированием на Al_2O_3 фракции, кипящей при 170—230°/2 *мм*, выделяют 0,6 *г* **XVI**, т. пл. 145—146° (из сп.), УФ-спектр 2630, 2840, 2950, 3080, 3400, 3560А (ε 58 900, 13 200, 11 700, 14 100, 350, 170), пикрат, т. пл. 163—164°, тринитробензоат, т. пл. 190—191°. Часть XIV см. РЖХим, 1954, 16361. С. К.

6902. Химия тритерпенов. Часть XVI. Действие хлористого водорода на бутироспермол. Досон, Холсолл, Джонс, Робинс (The chemistry of the triterpenes. Part XVI. The action of hydrogen chloride on butyrospermol. Dawson M. C., Halsall T. G., Jones E. R. H., Robins P. A.), J. Chem. Soc., 1953, Febr., 586—589 (англ.)

При р-ции ацетата бутироспермола (**I**) (из неомыляемой части масла *Butyrospermum parkii*) с HCl (газом) образуется гидрохлорид (**II**), который кипячением с $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ превращают в ацетат изобутироспермола (**III**). Установлено, что превращение **I** в **III** происходит по следующей схеме:



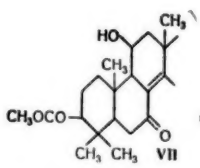
IX

$$>C=C(CH_3)_2 \rightarrow \rightarrow >CHCCl(CH_3)_2 \rightarrow \rightarrow >CHC(CH_3)=CH_2.$$

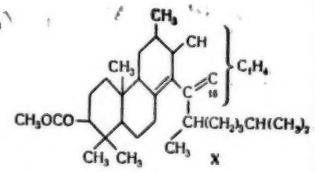
При действии HCl (газа) **III** переходит в **II**, а при окислении OsO_4 в триол (**IV**), образующий CH_2O при окислении HJO_4. Озонолизом **III** превращают в ацетат дигидрокетоноризобутироспермола (**V**), гидролиз которого приводит к дигидрокетоноризобутироспермолу (**VI**). Взаимодействием ацетата дигидробутироспермола (**VII**) с HCl (газом), гидрированием **I** с Pt или восстановлением **II** Na в *изо*-C_3H_7OH получают ацетат дигидроизобутироспермола (**VIII**). Сравнением УФ-спектров дигидробутироспермола ($\lambda_{макс}$ 2100, 2150, 2200, 2230 А, ε 4200, 3200, 1900 и 1000), дигидроизобутироспермола (**IX**) ($\lambda_{макс}$ 2100, 2150, 2200 А (ε 5100, 3100 и 1550) и **VIII** ($\lambda_{макс}$ 2100, 2150, 2200, 2230 А, ε 4300, 2700, 1400 и 700) установлено, что **IX** содержит тризамещ. двойную связь. Через р-р 500 *мг* **I** в 15 *мл* $CHCl_3$ пропускают (0°, 2 часа) HCl (газ) и получают **II**, т. пл. 139—141° (из сп.), α_D^{19} +34° (*с* 1,5). Смесь **II**, полученного из 1 *г* **I**, и 15 *мл* $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, кипятят 1 час, экстрагируют петр. эфиром и получают **III**, выход 450 *мг* (неочищ.), т. пл. 106—107,5° (из сп.), α_D^{23} +34° (*с* 1,6), ИК-спектр 883 *см*$^{-1}$, который омыляют (20°, 48 час., 10%-ный р-р КОН в спирте) в изобутироспермол, т. пл. 60—67° (из петр. эф.), α_D^{16} + 29° (*с* 0,9); бензоат, т. пл. 149—152° (из сп.), α_D^{16} + 60° (*с* 0,8). Гидрированием 200 *мг* **III** в 25 *мл* метилацетата Pt при 20° и хроматографированием продукта на Al_2O_3 получают **VIII**, т. пл. 125,5—127° (из сп.), α_D^{18} + 33° (*с* 1,5). **VIII** синтезируют также обработкой HCl (газом) 200 *мг* **VII** в 10 *мл* $CHCl_3$, как указано выше, выход 150 *мг* (неочищ.). Смесь 100 *мг* **II**, 25 *мл изо*-C_3H_7OH и 1,8 *г* Na нагревают 1,5 часа при 100°, приливают 10 *мл* спирта, выливают в разб. CH_3COOH, экстрагируют эфиром, ацетилируют при 20° в пиридине и получают **VIII**, выход 80 *мг* (неочищ). Смесь 1 *г* **III**, 50 *мл* эфира и 550 *мг* OsO_4 выдерживают 7 дней при 20°, упаривают в вакууме, остаток кипятят 4 часа с р-ром 3,2 *г* маннита 40 *мл* спирта, 40 *мл* C_6H_6 и 2 *г* КОН в небольшом кол-ве воды, смешивают с разб. CH_3COOH, извлекают эфиром и хроматографированием на Al_2O_3 выделяют **IV**, выход 250 *мг*, т. пл. 182—184° (из CH_3NO_2), α_D^{20} + 19° (*с* 1,3). Р-р 1,2 *г* **III** в 50 *мл* этилацетата смешивают при — 78° с 35 *мл* насыщ. р-ра O_3 в этилацетате, нагревают до 20° и отгоняют р-ритель в вакууме. Хроматографированием остатка на Al_2O_3 выделяют **V**, выход 0,3 *г*, т. пл. 128—131° (из этилацетата-CH_3OH), α_D^{20} + 31°. Смесь 54 *мг* **V** и 2 *мл* 1%-ного КОН в CH_3OH выдерживают 96 час. при 20° и получают **VI**, т. пл. 169,5—173° (из водн. CH_3OH), α_D^{20} + 17°. Для получения паркеола (**X**) 223 *г* неомыляемой части масла *Butorospermum parkii* кипятят 1,5 часа с $(CH_3CO)_2O$, выдерживают 18 час. при 20° и из фильтрата выделяют 20 *г* твердого в-ва, хроматографированием которого на Al_2O_3 выделяют **I** + β-амирин и ацетат **X**, выход 2,6 *г* (неочищ.), т. пл. 154—157° (из этилацетат-сп.), α_D^{20} + 95°. Гидролиз последнего (12%-ный КОН в CH_3OH) приводит к **X**, т. пл. 162—165° (из сп.), α_D^{20} + 65°. Приведена таблица скорости окисления **I**, **II**, **III**, **VII**, **VIII** надбензойной к-той. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$. С. К.

6903. Химия тритерпенов. Часть XVII. Некоторые вопросы химии тетрациклических тритерпенов. Досон, Холсолл, Суэйн (The chemistry of the triterpenes. Part XVII. Some aspects of the chemistry of tetracyclic triterpenes. Dawson M. C., Halsall T. G., Swayne R. E. H.), J. Chem. Soc., 1953, Febr. 590—594 (англ.)

Взаимодействием ацетата эйфадиенола (**I**) с HCl (газом) в $CHCl_3$ получен хлоргидрат, который кипячением с $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ превращают в изоэйфадиенилацетат (**II**). Гидрированием **II** или взаимодействием ацетата эйфенола (**III**) с HCl (газом) в среде $CHCl_3$



VII



X

получен ацетат изоэйфенола (**IV**), который гидролизом превращают в изоэйфенол (**V**), окисляемый в изоэйфенон (**VI**). Ацетат эйфендиолона (**VII**) дает при окислении CrO_3 ацетат эйфенолдиона (**VIII**). Окислением **IV** CrO_3 получена окись $C_{32}H_{34}O_8$ (**IX**), которую обработкой спирт. р-ром HCl (газа) превращают в диен,

имеющий, вероятно, строение (X). Через р-р 400 *мг* I в 40 *мл* $CHCl_3$ при 20° пропускают 5 дней HCl (газ), упаривают, остаток кипятят 1,5 часа с 6 *мл* $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, экстрагируют петр. эфиром, хроматографированием экстракта на Al_2O_3 выделяют II, выход 275 *мг*, т. пл. 96—98° (из CH_3OH), α_D^{20} —10° (*с* 1,3). 380 *мг* II в 60 *мл* CH_3COOH дают при гидрировании с Pt IV, т-ра пл. 113—114° (из CH_3OH), α_D^{20} —7° (*с* 1,0). Гидролизом IV (1%-ный р-р KOH в CH_3OH, 20°, 100 час.) получают V, т. пл. 98—101° (из CH_3NO_2), α_D^{20} —20° (*с* 1,15), а окислением V 8 н. р-ром CrO_3 в ацетоне — VI, α_D^{20} + 24° (*с* 1,5), оксим, т. пл. 142—143° (из водн. сп.). 140 *мг* VII в 12 *мл* ацетона окисляют 0,8 н. р-ром CrO_3 в ацетоне, через 2 мин. смесь разбавляют водой и экстрагируют эфиром, получают VIII, выход 130 *мг* (неочищ.), т. пл. 109—113° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 2735 A, ε 8500. Смесь 1,5 *г* IV в 90 *мл* CH_3COOH и 2,7 *г* CrO_3 в 30 *мл* 90%-ной CH_3COOH выдерживают 10 мин. при 20° и получают после хроматографирования на Al_2O_3 740 *мг* IX, т. пл. 119,5—121° (из CH_3OH), α_D^{21} +7° (*с* 1,2). В других опытах получен IX с т. пл. 137—139°. Кипячением (2 часа) р-ра 145 *мг* IX в 12 *мл* спирта с 1 *мл* конц. HCl, ацетилированием (20°, 16 час., 2 *мл* пиридина и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$) и хроматографированием продукта р-ции на Al_2O_3 получают X, выход 110 *мг*, т. пл. 91—93° (из CH_3OH), α_D^{19} +18° (*с* 0,25). $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$ С. К.

6904. Химия ланостерина. Бартон (The chemistry of lanosterol. Barton D. H. R.), Ciba Foundat. Colloq. Endocrinol., 1953, **7**, 27—28 (англ.)

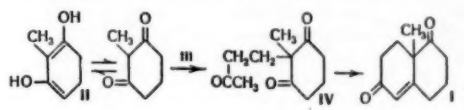
Обзорный доклад по химии ланостерина и дискуссия о положении заместителей в ядре. Н. С.

6905. Возможные промежуточные продукты для синтеза простых аналогов стероидов. Кларк, Эпстейн (Possible intermediates for the synthesis of simple analogues of steroids. Clark Edward R., Epstein P. F.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2042—2043 (англ.)

Из этилового эфира 1-метилциклогексанон-2-карбоновой к-ты (I) синтезирован ряд промежуточных продуктов для синтеза простых аналогов стероидов. Восстановление 106,6 *г* I с изопропилатом Al (24 часа) привело к 86 *г* изопропилового эфира 1-метилциклогексанол-2-карбоновой к-ты (II), т. кип. 108—110°/11 *мм*, кипячением которого (20 *г*) с Na в абс. эфире (2—3 часа) и обработкой CH_3J (3 часа) получено 13 *г* 2-метилата II (III), т. кип. 97—102°/9—10 *мм*. 50,8 *г* III были омылены 10%-ным спирт. р-ром KOH (100°, 6 час.) в 22,5 *г* 2-метокси 1-метилциклогексанкарбоновой к-ты, т. пл. 89° (из водн. сп.) и 3,4 *г* 1-метилциклогексанол-2-карбоновой к-ты. 47,7 *г* III при восстановлении Na в C_2H_5OH (2—3 часа) дали 20,8 *г* 1-оксиметил-2-метокси-1-метилциклогексана, т. кип. 97—103°/12 *мм*, *п*-нитробензоат, т. пл. 73—74°. Обработкой 30 *г* II PCl_5 в эфире (25 мин. 0—10°, 1 час 36°) и затем коллидином (160°, 10 мин.) получено 5,2 *г* изопропилового эфира 1-метилциклогексен-2-карбоновой к-ты (IV), т. кип. 77—78°/11 *мм* и 4,3 *г* неочищ. изопропилового эфира 2-хлор-1-метилциклогексенкарбоновой к-ты, т. кип. 113°/11 *мм*. При попытке бромировать 6,5 *г* IV с помощью N-бромсукцинимида в CCl_4 (атмосфера N_2, 77°, 2,5 часа) и провести р-цию бромида с *п*-$CH_3OC_6H_4Mg$ Br выделено только 4,4 *г* изопропилового эфира 4-бром-1-метилциклогексен-2-карбоновой к-ты, т. кип. 65—67°/0,1 *мм*. При взаимодействии 20 *г* I с $(CH_2OH)_2$ и *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 (14 час., 80°) получено 22,3 *г* этилового эфира 2,2-этиленкеталя 1-метилциклогексанон-2-карбоновой к-ты, т. кип. 136°/16 *мм*, который (20 *г*) при восстановлении Na в C_2H_5OH дал 14 *г* 2,2-этиленкеталя 1-оксиметил-1-метилциклогексанона (V), т. кип. 136°/14 *мм*. Омыление 10 *г* V 5%-ной водн. H_3PO_4 (100°, 2 часа) привело к 5,7 *г* 1-оксиметил-1-метилциклогексанона-2, т. кип. 103—104°/11 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 73°. А. К.

6906. Новый промежуточный продукт для полного синтеза стероидов.— (New intermediate for steroid syntheses.—), Manufact. Chemist., 1954, **25**, № 10, 442 (англ.)

Кратко сообщается о простом способе получения Δ^4-9-метилоктагидронафталин-3,8-диона (I), который может быть применен для полного синтеза стероидных гормонов, обладающих такой же конфигурацией системы циклов *AB*. Метанольный р-р 2-метилдигидрорезорцина (II) смешивают с водн. р-ром метилвинилкетона (III) и третичным амином (триэтиламин, пиридин — катализатор), образуется 2-метил-2-(бутанон-3-ил)-1,3-дикетоциклогексан (IV), слабоокрашенное масло. Кипячением с (*трет*-$C_4H_9)_3Al$ в среде C_6H_6 или другом аналогичном р-рителе, в атмосфере N_2 циклизуют II в I.



Подкисленную реакционную смесь извлекают эфиром, неочищ. продукт (масло) сушат и хроматографируют на Al_2O_3 (вымывание смесью C_6H_6-эфир); чистый I — мелкие призмы, т. пл. 49—50° (из эф.-петр. эф., 1 : 1). Ю. С.

6907. Влияние 5,6-двойной связи в пиридин-7-сульфатах холестерина. Апотекер, Овейдс, Собел (The influence of the 5,6-double bond on the pyridine 7-sulfates of cholesterol. Apotheker David, Owades Joseph L., Sobel Albert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 14, 3684—3686 (англ.)

Изучались свойства пиридин-7-сульфатов холестерина (I). Подтверждено, что в отличие от пиридиновых солей других эфиров стероидов, остаток пиридина в I не может быть замещен на металлич. катионы или на другие основания. На основании образования при термич. разложении Ba-соли пиридин холестерилдисульфата, соединения, содержащего 5,7-диеновую структуру (Sobel A. E., Spoerri P., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **14**, 482) и получения из 3,7-дипиридилхолестерилдисульфата при действии спиртового KOH монокалиевой соли 3,7-пипиридилхолестерилмоносульфата (т. е. замещения SO_3-группы на OH-группу), авторы считают, что пиридиновый остаток в I связан непосредственно с ядром в форме четвертичной соли. То, что пиридиновые соли дисерных эфиров 7α- и 7β-станолов легко замещают остаток пиридина при обработке их спирт. р-ром KOH, указывает, что образование четвертичного пиридинового соединения при сульфировании 7-оксихолестеринов в присутствии пиридина вызывается присутствием двойной связи в положении 5,6. К 10 *г* холестерилфталата в 200 *мл* 1 н. Na_2CO_3 прибавили по каплям 1 *л* 0,25 н. $KMnO_4$ за 2—3 часа, сильное перемешивание дополнительно 24 часа; после обработки массы SO_2 и $C_2H_4Cl_2$, остаток кристаллизуют из пиридина, выход 7α-оксихолестерилфталата 1 *г*. При омылении получен 7α-оксихолестерин (Ia). Взаимодействием 20 *г* 7α-бромхолестерилбензоата (в 350 *мл* эфира) с 20 *г* HCOONa (в 200 *мл* HCOOH) получен 7α-формоксихолестерилбензоат, выход 15,5 *г*, т. пл. 116—118°, $[\alpha]_D^{25}$ —61° (в хлф); при омылении 10 *г* последнего получили 5 *г* Ia. Р-р 10 *мл* пиридина в

10 *мл* $CHCl_3$, охлажд. льдом, обработали 3 *г* хлорсульфоновой к-ты, затем 1 *г* **Ia** в 20 *мл* $CHCl_3$, через 20 мин. кипятили 2 часа; р-ритель упарили, получили 3,7-дипиридинсульфатпроизводное **Ia**, т. пл. 125—127° (разл.; из хлф.), $[\alpha]_D^{25}$ —77,5° (в хлф.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 256 *мμ* (ε 8000). Аналогично получены дипиридинсульфатпроизводные 3,7β-оксихолестерина, т. пл. 154—157° (разл.), $[\alpha]_D^{25}$ +26° (в хлф.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 256 *мμ* (ε 7900), и 3,7α-холестанола, т. пл. 132—135° (разл.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 256 *мμ* (ε 8050), и 3,7β-холестанолпроизводное, т. пл. 157—162° (разл.), $[\alpha]_D^{25}$ +48° (в хлф.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 256 *мμ* (ε 7000). К пиридин-3,7α-холестерилдисульфату прилили 1 н. КОН (в метаноле) по фенолфталеину, фильтрат обработали абс. эфиром, снова профильтровали, упарили под вакуумом досуха, растворили в $CHCl_3$ и осадили петр. эфиром, получили KSO_4-производное, т. пл. 157—160° (разл.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 456 *мμ* (ε 3730). Этим же путем получен дикалий 3,7α-холестанилдисульфат, т. пл. 132—135° (разл.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 256 *мμ* (ε 8050), и 3,7β-холестанолпроизводное, т. пл. 178—181° (разл.). Л. Ш.

6908. Строение α-холестерилена. Шопен (Structure de l'α-cholestérylene. Chopin Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 2, 201—202 (франц.)

Ранее (РЖХим, 1954, 46369) была предложена структура α-холестерилена (**I**), в дальнейшем (РЖХим, 1956, 3980) предложенная структура **I** была подвергнута сомнению. Изучением УФ-спектра продукта присоединения малеинового ангидрида (**II**) к **I** установлено строение последнего, отвечающего бихолестатриену-3,3,5'. Продукт присоединения **II** к **I** — бесцветные иглы с т. пл. 208°, $[\alpha]_j^{18}$ +75° (циклогексан). С. С.

6909. Восстановление стероидных кетоксимов. Эванс, Шоппи, Саммерс (Reduction of steroid ketoximes. Evans D. E., Shoppee C. W., Summers G. H. R.), Chemistry and Industry, 1954, № 50, 1535—1536 (англ.)

Оксим холестанона-3 при действии Na в спирте дает 3β-аминохолестан, т. пл. 116—118°, ацетильное производное, т. пл. 224°, $[\alpha]_D$ +12°, в то время как при действии $LiAlH_4$ образуется 3α-аминохолестан, т. пл. 90°, ацетильное производное, т. пл. 217—218°, $[\alpha]_D$ +36°. Аналогично при действии Na в спирте на оксим копростанона-3 получен 3α-аминокопростан, т. пл. 82—84°, $[\alpha]_D$ +38°, ацетильное производное, т. пл. 218—219°, $[\alpha]_D$ +48°, а при действии $LiAlH_4$ — 3β-аминокопростан, т. пл. 139—141°, $[\alpha]_D$ —20°, эцетильное производное, т. пл. 100°, $[\alpha]_D$ —43°. Эти данные находятся в соответствии с общим положением, согласно которому оксимы несимметрично замещ. циклогексанонов при восстановлении Na в спирте дают «экваториальные» амины, а при действии $LiAlH_4$ — «оксиальные» амины. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$. М. Б.

6910. Стероиды. Часть IX. Каталитическое гидрирование 3α-замещенных Δ^5-стероидов. Льюис, Шоппи (Steroids. Part IX. The catalytic hydrogenation of 3α-substituted Δ^5-steroids. Lewis J. R., Shoppee C. W.,) J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1365—1370 (англ.)

Показано, что стерич. направленность гидрирования Δ^5-3α-стероидов зависит от природы заместителя при $C_{(3)}$. Чем больше объем этого заместителя, тем больше доля 5β-стероидов, образующихся при гидрировании. При гидрировании с PtO_2 в CH_3OH в присутствии следов HBr, $HClO_4$ или H_2SO_4 метиловый эфир эпихолестерина (**I**) дает исключительно 3α-метоксикопростан (**II**), а ацетат эпихолестерина (**III**) — 3α-ацетоксикопростан (**IV**). При гидрировании эпихолестерина (**Ia**) с PtO_2 в CH_3OH или этилацетате с различными промоторами получены следующие смеси холестанола-3α (**V**) и копростанола-3α (**VI**): в CH_3OH с H_2SO_4 — 41% **V** и 55% **VI**; с $HClO_4$ — 46% **V** и 49% **VI**; с H_2SO_4 — 37% **V** и 48% **VI**; в этилацетате с HBr — 40% **V** и 51% **VI**; с $HClO_4$ 40% **V** и 51% **VI**; с H_2SO_4 — 39% **V** и 50% **VI**. Гидрирование 3α-хлор-Δ^5-холестена (**VII**) и 3α-бромхолестена (**VIII**) с PtO_2 в этилацетате в присутствии $HClO_4$ приводит к 3α-хлоркопростану (**IX**) и 3α-бромкопростану (**X**) соответственно. При гидрировании 3α-ацетамидо-Δ^5-холестена (**XI**) и 3α-диметиламино-Δ^5-холестена (**XII**) с PtO_2 в среде CH_3COOH-эфир в присутствии $HClO_4$ получены 3α-ацетамидокопростан (**XIII**) и 3α-диметиламинокопростан (**XIV**). Сформулировано общее правило, согласно которому при каталитич. гидрировании Δ^5-стероидов с различными 3α-заместителями образуются следующие кол-ва A/B *цис*- и *транс*-форм: для OH A/B-*цис* ~50%, *транс* ~40%; для OCH_3 *цис* >90%; для $OCOCH_3$ *цис* >90%; для Cl *цис* >90%; для Br *цис* ~40%; для $NHCH_3$ *цис* ~100%, для $NHCOCH_3$ *цис* >90%; для NCH_3 *цис* ~100%. Р-р 189 *мг* **I** в 50 *мл* CH_3OH, содержащем 4 капли 48%-ной HBr, гидрируют в присутствии 35 *мг* PtO_2, получают 176 *мг* **II**, т. пл. 87—88°, $[\alpha]_D$ +36° (*с* 1,0). Аналогично получают: из 100 *мг* **I** (в 15 *мл* CH_3OH в присутствии 4 капель 60%-ной $HClO_4$) — 91 *мг* **II**; из 75 *мг* **I** в 15 *мл* CH_3OH в присутствии 3 капель 10 н. H_2SO_4 — 70 *мг* **II**; из 120 *мг* **I** в 15 *мл* этилацетата в присутствии 4 капель 48%-ной HBr — 115 *мг* **II**; из 62 *мг* **I** в 10 *мл* этилацетата в присутствии 4 капель 60%-ной $HClO_4$ — 57 *мг* **II**; из 90 *мг* **I** в 12 *мл* этилацетата в присутствии 4 капель 10 н. H_2SO_4 — 85 *мг* **II**. **I** не гидрируется в спирте, содержащем КОН, в CH_3OH в присутствии пиридина, в этилацетате в присутствии CH_3COOH. 60 *мг* **III** в 10 *мл* CH_3OH, содержащем 3 капли 48%-ной HBr, при гидрировании с 163 *мг* PtO_2 дают **IV**, т. пл. 82—83°, $[\alpha]_D$ +52° (*с* 0,4). **IV** образуется также при гидрировании **III** в CH_3OH в присутствии $HClO_4$ или в этилацетате в присутствии $HClO_4$ или H_2SO_4. Гидролиз **IV** с помощью 5%-ного горячего метанольного р-ра КОН приводит к **VI**, т. пл. 113—114°, $[\alpha]_D$ +29° (*с* 0,44), **Ia** не гидрируется с PtO_2 в CH_3OH, содержащем 57%-ную HJ, в CH_3OH, содержащем CH_3COOH, и в этилацетате, содержащем CH_3COOH. 101 *г* **VII** дают при гидрировании с 120 *мг* PtO_2 в 15 *мл* этилацетата, содержащем 4 капли 60%-ной $HClO_4$, 79 *мг* **IX** т. пл. 73°, $[\alpha]_D$ +33° (*с* 0,5). При аналогичном гидрировании 190 *мг* **VIII**, обработке продукта 2%-ным р-ром CrO_3 в CH_3COOH (60°, 45 мин.) и хроматографировании получают 47 *мг* **X**, т. пл. 80—82°, $[\alpha]_D$ +33° (*с* 0,63) и 81 *мг* копростана, т. пл. 66—70°, 20 *мг* **XI** при гидрировании с 10 *мг* PtO_2 в 10 *мл* смеси CH_3COOH-эфир (1:1), содержащей 1 каплю 60%-ной $HClO_4$, дает **XIII**, т. пл. 214—217°. $[\alpha]_D$ измерены в $CHCl_3$. Часть **VIII** см. РЖХим. 1955, 46001. Р. А.

6911. О стероидах. XIII. Бумажная хроматография стероидных аминов. Прохазка Ж., Лаблер Л., Котасек З., Сб. чехосл. хим. работ, 1954, **19**, № 6, 1258—1263

См. РЖХим, 1955, 31727.

6912. Стероиды, вызывающие флокуляцию сыворотки. I. Этиловый эфир 3β-хлор-Δ^{11}-холеновой кислоты. Чжан, Спрант (Serofloccolating steroids. I. Ethyl 3β-chloro-Δ^{11}-cholenate. Chang Frederic C., Sprunt Douglas H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 12, 3213 (англ.)

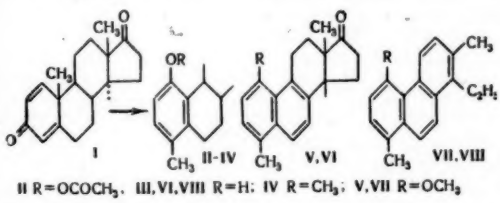
Для изучения способности стероидов давать характерные серологич. р-ции с сывороткой больных раком авторы приготовили этиловый эфир 3β-хлор-Δ^{11}-холеновой к-ты (I), который при предварительных испытаниях оказался очень хорошим флокулирующим реактивом. Эстерификацией 3α-окси-Δ^{11}-холеновой к-ты ($C_2H_5OH \cdot H_2SO_4$) получен этиловый эфир 3α-окси-Δ^{11}-холеновой к-ты, т. пл. 81—82°, $[\alpha]_D^{26}$ +30° (*с* 2,01), который при действии PCl_5 в р-ре $CHCl_3$ в присутствии $CaCO_3$ (0°) переведен с 73%-ным выходом в I, т. пл. 74—76°, $[\alpha]_D^{26}$ +25° (*с* 2,05). При каталитич. гидрировании I ($PtO : CH_3COOH$) I превращен в известный этиловый эфир 3β-хлорхолановой к-ты. Г. С.

6913. Метиловый эфир Δ^5-3β-иодхоленовой кислоты. Клайн (Methyl 3β-iodochol-5-enate. Klyne W.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2644 (англ.)

Описан синтез метилового эфира Δ^5-3β-иодхоленовой к-ты (I). Из метилового эфира Δ^5-3β-оксихоленовой к-ты и *п*-толуолсульфохлорида в р-ре пиридина получают тозилат метилового эфира (II), т. пл. 121—123° (испр.; из петр. эф.-хлф.), $[\alpha]_D^{20-25}$ —40° (*с* 1—2, хлф.), $[M]_D$ —215°. Смесь 3,8 *г* II и 5 *г* безводн. CH_3COOK и 200 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа., получают метиловый эфир 6β-метокси-3,5-циклохолановой к-ты (III), выход 2,6 *г*, т. пл. 62—65° (испр.; разл.; из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20-25}$ +43° (*с* 1—2, хлф.), $[M]_D$ +173°. Р-р 1,27 *г* III в 10 *мл* лед. CH_3COOH оставляют на 12 час (20°) с 12 *мл* HJ (к-та, *d* 1,7). Прибавлением 10%-ного р-ра Na_2SO_3 осаждают продукт, который хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-петр. эфир (1 : 4) извлекают 0,42 *г* I, т. пл. 110—112° (испр., из петр. эф.) $[\alpha]_D^{20-25}$ —15° (*с* 1—2; хлф.), $[M]_D$ —75°. Указывается, что разность молекулярных вращений в ряде эфиров холеновых к-т находится в соответствии с таковой в ряду холестерина. Г. С.

6914. Строение фенольных стероидов Инхоффена. I. Дегидрирование. Дрейдинг, Волтман (The structure of Inhoffen's phenolic steroids. I. Dehydrogenation. Dreiding Andre S., Voltman Ann), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 2, 537—539 (англ.)

Изучена открытая ранее Инхоффеном (Angew. Chem., 1940, **53**, 471; 1947, **59A**, 207) р-ция частичной ароматизации стероидных 1,4-диен-3-онов, катализируемая к-тами и сопровождающаяся миграцией C—19 ангулярной CH_3-группы (так называемая диенонфенольная изомеризация). На примере $\Delta^{1,4}$-андростадиендиона-3,17 (I) показано, что эта изомеризация протекает уже при ~ 20° в среде $(CH_3CO)_2O + CH_3COOH$ в присутствии каталитич. кол-в $ZnCl_2$ и при этом образуется 1-ацетокси-4-метил-3-дезоксиэстрон (II). Омылением последнего получают известный 1-окси-4-метил-3-дезоксиэстрон (III) (Djerassi, Scholz C., J. Organ. Chem., 1948, **13**, 705). Приведены новые доказательства в пользу сделанных ранее выводов о том, что эта р-ция



II R=OCOCH$_3$. III,VI,VIII R=H; IV R=CH$_3$; V,VII R=OCH$_3$

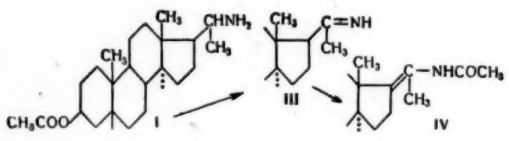
протекает с миграцией C—19 ангулярной метильной группы в C—1-положение, а гидроксильной группы в C—4-положение (Inhoffen, Angew. Chem. 1951, **63**, 297, РЖХим, 1954, 23501). Как известно ранее продукты этой изомеризации, ввиду неопределенности положения CH_3-и CH_3O-групп, называли X-метилгетерофенолами. При нагревании 1-метокси-4-метил-3-дезоксиэстрона (IV) с 5% Pd/C (300°, 20 мин.) (Bachman, Dreiding, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 1323) выделены четыре продукта следующего строения: 1-метокси-4-метил-3-дезоксинизоэквиленин (V) (25% главный продукт), 4-метил-3-дезоксинизоэквиленин (VI, 3%), 1-этил-2,8-диметилфенантрен (VII, 13%) и 1-этил-2,8-диметил-5-метоксифенантрен (VIII, 10%), в последних двух случаях имеет место расщепление цикла *D* стероида. Вероятность указанных структур подтверждается сравнением УФ-спектров полученных соединений и родственных им в-в. При этом V, VI и VII не являются промежуточными соединениями при образовании VIII. Так как маловероятно, чтобы в процессе дегидрирования над Pd/C мигрировали CH_3-группы, поэтому полученный результат для IV (V и VII) является доказательством того, что в III OH-группа находится при C—1, а CH_3-группа при C—4. При этом потеря CH_3O-группы при C—1 в IV происходит сравнительно при низкой т-ре (300°), тогда как в случае 4-метоксифенантрена (IX) нагревание с 5% Pd/C при 350° приводит к исходному продукту. При дегидрировании IV над Pd/C при 250—270° получается только один V. При 350° главным продуктом является VIII с небольшой примесью VII. Конфигурация при C—8, C—13 и C—14 в III такая же как в исходном I. Для C—9, непосредственно участвующего в изомеризации, возможна эпимеризация, если механизм р-ции Инхоффена близок к р-ции Фриделя—Крафтса (Woodward R., Singh T., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 494) и возможно сохранение исходной конфигурации в том случае, если механизм изомеризации близок к р-ции Вагнера Меервейна (Wheland S W. «Advanced Organic Chemistry». 2 nd ed, New York, p. 520). На р-р 100 *мг* I, т. пл. 136—137°, в 0,2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ действуют 5% р-ром безводн. $ZnCl_2$ в лед. CH_3COOH (20°, N_2, 24 часа). Затем добавляют 50 *мл* эфира и реакционную смесь обрабатывают ледяным 10%-ным р-ром NaOH до полного разложения $(CH_3CO)_2O$, р-ритель удаляют, получают II, выход ~ 70%, т. пл. 99—100° (петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 268 *мμ* (ε 320); $\lambda_{макс}$ 252 *мμ* (ε 200). Омылением неочищ. II (10 *мл* 5%-ный метанольный р-р KOH, кипячение 1 час) получают III, выход 92% (неочищ), т. пл. 247—249°. Метилированием III дает IV (констант и условий получения не дано). Смесь 1,16 *г* IV и 1,5 *г* 5% Pd/C нагревают в трубке в атмосфере N_2 при 300 ± 5°, 20 мин. Смесь экстрагируют 50 *мл* C_6H_6, фильтруют и после удаления C_6H_6 получают 832 *мг* бесцветного стекловидного в-ва, которое хроматографируют (30 *г* Al_2O_3 — активированный, петр. эф. бзн.; 5 : 1). При этом получают 6 фракций. Из 2-й фракции выделяют 20 *мг* VIII, т. пл. 117—118° (CH_3OH), $\lambda_{макс}$(сп.) 255, 262, 283, 294, 306 *мμ* (ε 69 000, 85 000, 17 000, 17 000, 22 000), $\lambda_{перегиб}$ (сп.) 320—350 *мμ* (ε 250); $\lambda_{мин}$ (сп.) 234, 257, 278, 289, 299 *мμ* (ε 7 600, 50 000, 14 500, 11 250, 8 920). Из маточного р-ра (2-й фракции) выделено еще 13 *мг* VIII в виде *симм*-тринитробензолата, т. пл. 168—169°. Из 3-й фракции выделено — 70 *мг* VIII и 140 *мг* (неочищ. комплекса) *симм*-тринитробензолата VII, т. пл. 196—197° (CH_3OH-C_6H_6). Из 4 фракции выделено в виде *симм*-тринитробензолата 20 *мг* VII. 110 *мг* комплекса из VII в 6 *мл* спирта обработаны 1 *г* $SnCl_4 \cdot 2H_2O$ и 7 *мл* конц. HCl при 60°, получено 45 *мг* (неочищ.) VII, т. пл. 64,5—65,5° (абс. сп.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 255, 281, 301, 314, 330, 346, 362 *мμ* (ε 66200, 36 400, 15 200, 16 600, 1 660, 2 400, 2 580), $\lambda_{мин}$ (сп.) 232,

270, 297, 309, 326, 336, 353 *мμ* (ε 22 000, 23 500, 13 800, 11 200, 1 520, 956, 872). Пикрат VII, т. пл. 180,5—181,5° (сп.). Маточный р-р от получения комплекса VII из 4 фракций объединяют с фракциями 5 и 6, добавляют туда еще *симм*-тринитробензола и нагревают в спирте. При этом получают 550 *мг* (неочищ.) комплекса *симм*-тринитробензолата V, т. пл. 140—141° (петр. эф.-эф.). Восстановление неочищ. комплекса V по методике, описанной для VII, дает V, т. пл. 108—109° (сп.) $\lambda_{макс}$ (сп.) 223, 302, 320, 334 μм (ε 50 880, 6 990, 5 080, 4 470), $\lambda_{перегиб}$ (сп.) 238 *мμ* (ε 38 470) $\lambda_{мин}$ (сп.) 260, 315, 328 *мμ* (ε 1 600, 4 700, 3 400). Из маточных р-ров V получено 25 *мг*, повидимому, VI, т. пл. 143—145° (сп.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 249, 255, 277, 287, 294, 309, 325 *мμ* (ε 3 800, 3 480, 6 610, 7 400, 5 900, 1 520, 1 260), $\lambda_{перегиб}$ (сп.) 315 *мμ* (ε 1 000), $\lambda_{мин}$ (сп.) 244, 252, 257, 280, 292, 306, 320 *мμ* (ε 3 020, 3 000, 3 230, 6 300, 5 760, 1 380, 740). Смесь 53 *мг* IV и 53 *мг* 5% Pd/C нагревают 8 мин. при 250° и 3 мин. при 270°. После экстрагирования C_6H_6 выделяют 48 *мг* масла, из которого получают 35 *мг* *симм*-тринитробензолата V. На 300 *мг* IV действуют 300 *мг* 5% Pd/C при 350° в течение 10 мин. Продукт подвергают испарительной перегонке при 90—120° и 0,3 *мм*. Дистиллат хроматографируют (активированный Al_2O_3; бзн.), получают 80 *мг* VIII, т. пл. 118—120°. В другом опыте кроме VIII было выделено 100 *мг* IV, 23 *мг* VII в виде *симм*-тринитробензолата, т. пл. 188—192°, 35 *мг* IX, т. пл. 66,5—67°, и 50 *мг* 5% Pd/C нагревают при 350° 6 мин. При этом выделяют только 20 *мг* исходного IX, т. пл. 65—67°.

А. А.

6915. О получении 17 α-окси-20-кетостероидов из $\Delta^{17(20)}$-20-ацетаминостероидов. Рушиг, Фрич, Шмидт-Томе, Хеде (Über die Herstellung von 17 α-oxy-20-keto-steroiden aus 17(20)-en-20-acetamino-steroiden. Ruschig Heinrich, Fritsch Werner, Schmidt-Thomé Josef, Haede Werner), Chem. Ber., 1955, 88, № 6, 883—894 (нем.)

Описан новый препаративный метод введения α-кетольной боковой цепи в стероидные молекулы, основанный на превращении 20-аминостероидов в $\Delta^{17(20)}$-20-ацетамидостероиды и окислении последних C_6H_5COOOH. 3-ацетат 20-аминоаллопрегнанола-3β (I) образует с N-хлорсукцинимидом 3-ацетат 20-хлораминоаллопрегнанола-3β (II), превращающийся при р-ции с CH_3ONa в 20-кетимин (III), который при нагревании с



$(CH_3CO)_2O$ дает 3-ацетат 20-ацетамидо-$\Delta^{17(20)}$-аллопрегненола-3β (IV). При более жестких условиях ацетилирование III или IV приводит к 3-ацетату 20-диацетамино-$\Delta^{17(20)}$-аллопрегненола-3β (V). Аналогично ацетат 20-хлорамино-Δ^5-прегненола-3β (VI) превращают в 3-ацетат 20-ацетамино-$\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенола-3β (VII) или в 3-ацетат 20-диацетамино-$\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенола-3β (VIII). Соединения IV, V, VII и VIII образуются в виде смеси *цис-транс*-изомеров. При обработке CH_2N_2 в CH_3OH V и VIII образуют соответственно IV и VII; VII омыляют в щел. среде в 20-ацетамидо-$\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенол-3β (IX), образующий при окислении по Оппенауэру 20-ацетамидо-$\Delta^{4,17(20)}$-прегнадиенон-3 (X). При 20° VII реагирует с 3 молями C_6H_5COOOH. При осторожной обработке IX или VII 1 молем C_6H_5COOOH окисляется только $\Delta^{17(20)}$-двойная связь и образуется 20-ацетамино-17,20-оксидо-Δ^5-прегненол-3β (XI) или его 3-ацетат. Аналогично из X получают 20-ацетамино-17,20-оксидо-Δ^4-прегненон-3 (XII), а из IV—3-ацетат 20-ацетамино-17,20-оксидоаллопрегнанола-3β (XIII). В V и VIII $\Delta^{17(20)}$-двойная связь экранирована и не реагирует ни с C_6H_5COOOH, ни с Br_2. 20-ацетамино-17,20-окиси не гидролизуются щелочью на холоду, однако при кипячении с р-ром NaOH в CH_3OH окисное кольцо раскрывается с одновременным отщеплением ацетамида. В этих условиях XII дает 17α-оксипрогестерон (XIV) с выходом 35%, считая на VII; XI и его 3-ацетат образуют Δ^5-прегнендиол-3β, 17-он-3 (XV), а XIII — аллопрегнандиол-3β, 17-он-3 (XVI). 2,48 *г* I и 0,94 *г* N-хлорсукцинимида в 170 *мл* CH_2Cl_2 (20°, 10 мин.) дают II, выход 94%, т. пл. 139—144°. 2,56 *г* VI и р-р CH_3ONa (из 1 *г* Na) в 60 *мл* CH_3OH кипятят 45 мин., упаривают в вакууме при 40°, добавляют при охлаждении 26 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагревают 1 час 15 мин. при 105° и фильтруют, из фильтрата получают IV, выход 83%, т. пл. 155—165°. При обработке IV циклогексаном в остатке остается один из стереоизомеров IV, т. пл. 200—202°. 0,6 *г* последнего при кипячении (1 час) с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ дают V, выход 87%, т. пл. 194—195° (из CH_3OH), образующийся также при кипячении III с $(CH_3CO)_2O$. Растворяют 120 *мг* V при 0° в эфир. р-ре CH_2N_2 (из 4 *г* нитрозометилмочевины), добавляют 15 *мл* абс. CH_3OH, оставляют на 15 час. 30 мин., упаривают при 20° в вакууме, кипятят с 6 *мл* циклогексана, фильтруют и получают 45 *мг* IV. 200 *мг* IV в р-ре C_6H_6 и толуола окисляют 83 *мг* C_6H_5COOOH (0°, 35 мин.) в XIII, выход 72% (неочищ.), т. пл. 155—160°. Смесь 150 *мг* неочищ. XIII, 8 *мл* CH_3OH, 4 *мл* 0,3 н. NaOH кипятят 1 час в атмосфере N_2, после обработки выделяют XVI, выход 84% (неочищ.), т. пл. 263° (из лед. CH_3COOH). 1,65 *г* VI и р-р 0,9 *г* Na в 68 *мл* абс. спирта кипятят 40 мин., пропускают HCl (газ) до кислой р-ции по конго и добавляют р-р C_2H_5ONa до щел. р-ции, упаривают в вакууме в атмосфере N_2, остаток экстрагируют C_3H_6, из экстракта получают кетимин Δ^5-прегненол-3β-она-20, выход 78%, т. пл. 178°. 1,06 *г* последнего при ацетилировании (7,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 20 *мл* пиридина, 20°, 16 час.) дают VII, выход 63% (неочищ.), т. пл. 152—153° (после кристаллизации из циклогексана и перегонки при 210—220°/0,001 *мм*). С лучшим выходом (75%, считая на VI) VII образуется при обработке VI CH_3ONa и последующем ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ в лед. CH_3COOH без выделения кетимина. Кипячение VI (11,34 *г*) с CH_3ONa в CH_3OH и последующее нагревание с $(CH_3CO)_2O$ с медленной отгонкой CH_3COOCH_3 и CH_3COOH, затем кипячение 65 мин. приводит к VIII, выход смеси изомеров 84%, т. пл. 148—163°, один из изомеров имеет т. пл. 180—182°. VIII образуется также при кипячении (1 час) VII с $(CH_3CO)_2O$. 884 *мг* VIII бромируют с помощью 320 *мг* Br_2 в лед. CH_3COOH в присутствии CH_3COONa в 3-ацетат 22-диацетамидо-5,6-ди-бром-$\Delta^{17(20)}$-прегненол-3β, выход 79%, т. пл. 196° (разл.). Омыление 280 *мг* VII при кипячении 130 *мг* $KHCO_3$, 10 *мл* CH_3OH и 2,2 *мл* воды (1 час 45 мин.) дает IX, выход 76%, т. пл. 240—260° (разл. из ацетона). Аналогично из VIII получают IX, выход 66%. Смесь 400 *мг* IX, 23 *мл* циклогексанона и 800 *мг* изопропилата Al в толуоле кипятят 2 часа 10 мин., добавляют 0,3 *мл* лед. CH_3COOH в 3 *мл* толуола, подвергают смесь перегонке с водяным паром, экстрагируют эфиром и выделяют X, выход 75%, т. пл.

193—195° (из ацетона-петр. эф.). К 1 *г* VII в 80 *мл* C_6H_6 и 9 *мл* толуола добавляют р-р 313 *мг* C_6H_5COOH в 60 *мл* C_6H_6 и 6 *мл* толуола (0°, 1 час.). Через 20 мин. обрабатывают, неочищ. ацетат XI кипятят 1 час с 62 *мл* 0,3 н. NaOH и 126 *мл* CH_3OH в атмосфере азота и выделяют XV, выход 64% (неочищ.), т. пл. 272—274° (из лед. CH_3COOH). Для синтеза XV из XI к р-ру 443 *мг* XI в 340 *мл* ацетона добавляют при 0° 156 *мг* C_6H_5COOH в 20 *мл* C_6H_6. Через 20 час. при 20° обрабатывают продукт аналогично ацетату XI и получают XV, выход 51% (неочищ.). Окисление 260 *мг* X в смеси C_6H_6-толуол с помощью 113 *мг* C_6H_5COOH (0°, 1 час 40 мин.) приводит к XII, выход 45,5%, т. пл. 146—149° (разл.). Смесь 270 *мг* XII, 16,8 *мл* 0,3 н. NaOH и 34 *мл* CH_3OH кипятят 1 час в в атмосфере азота, после обработки выделяют XIV, выход 88%, т. пл. 205—209° (из ацетона). При аналогичном синтезе, но без выделения XII, выход XIV составляет 59%, считая на X. Л. Б.

6916. Получение этилендиоксипроизводных кетостероидов путем обменного диоксоланирования. Улучшенный синтез тестостерона из Δ^4-андростендиона-3,17. Добен, Лёкен, Рингольд (Preparation of ethylenedioxy derivatives of ketosteroids by exchange dioxolanation. An improved synthesis of testosterone from Δ^4-androstene-3,17-dione. Daubеn Hyp J., Löken Bjarte, Jr, Ringold Howard J., J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 5, 1359—1363 (англ.)

При обработке стероидных кетонов циклич. этиленкеталями:2-метил-2-этил-1,3-диоксоланом (I) или 2,2-диметил-1,3-диоксоланом (II) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (III) по реакции обмена:

$$RCOR' + CH_3C(R'')\begin{matrix}OCH_2\\|\\OCH_2\end{matrix} \rightarrow RC(R')\begin{matrix}OCH_2\\|\\OCH_2\end{matrix} + CH_3COR''$$

$R'' = CH_3$ или C_2H_5

образуются этилендиоксипроизводные с выходами, не уступающими таковым, получаемым в результате прямого диоксоланирования (РЖХим, 1954, 35927). Реакционная способность кетогрупп в стероидах убывает в последовательности: насыщ. 3- и 20-кетоны > Δ^1-3-кетоны и Δ^{16}-20-кетоны > 2- и 4-монобром-3-кетоны. В этих условиях не реагируют 17-кетоны и 2,4-дибромкетоны. Попытки замены III мезитиленсульфокислотой, безводн. $ZnCl_2$, *n*-нитробензолсульфокислотой или пикрилсульфокислотой оказались безуспешными. 1,3-диоксолан (IV) с холестаноном (V) дает лишь полимерный продукт; 2-метил-1,3-диоксолан (VI) с ацетатом этиохолан-17β-ол-3-она (VII) образует кеталь с выходом 81%, но выделить кристаллич. продукт р-ции VI с α, β-ненасыщ. кетонами не удалось. Инертность 17-кетогруппы Δ^4-андростендиона-3,17 (VIII) позволяет получить 3-этилендиоксипроизводное (IX), которое путем восстановления незащищенной кетогруппы с последующим гидролизом переводится в тестостерон (X). 72,1 *г* бутанона, 62,1 *г* этиленгликоля (XI), 50 *мл* C_6H_6 и 0,5 *г* III кипятят в видоизмененном аппарате Дина — Старка до прекращения отделения водн. фазы (~ 30 час.), нейтрализуют избытком Na_2CO_3 и разгоняют; выход I 78%, т. кип. 116,5—117°, $n_D^{24,8}$ 1,4087. Подобным же образом из 58 *г* ацетона, 62,1 *г* XI в 150 *мл* C_6H_6 с 0,5 *г* III получают II, выход 65%, т. кип. 91,5—93°, n_D^{20} 1,3995. Кипятят 88 *г* ацетальдегида с 124 *г* XI и 2 *г* III 12 час., из нейтрализованной смеси отгоняют азеотроп VI — вода (т. кип. 78°), сушат (12 час.) безводн. K_2CO_3 и выделяют VI, выход 45%, т. кип. 82°, $n_D^{25,2}$ 1,4072. Аналогичная обработка 60 *г* параформальдегида 150 *г* XI с 4 *мл* конц. HCl (16 час., при отсутствии расслаивания — еще 24 часа с 1 *г* III) приводит к IV, выход 57%, т. кип. 76° (т. кип. водн. азеотропа 71°), $n_D^{25,3}$ 1,4010. Метод А. Р-р 1 *г* копростанона (XII) в 20 *мл* I и 15 *мг* III кипятят 4 часа, разбавляют C_6H_6, промывают, сушат и упаривают в вакууме досуха; выход 3-этилендиоксиXII 96%, т. пл. 51—52° (из CH_3OH-пиридина), $[\alpha]_D^{24}$ + 27,6°. Метод Б. От смеси 1 *г* прогестерона (XIII), 30 *мг* III и 20 *мл* I медленно отгоняют (5 час., 8 *мл*) бутанон и избыток I; обрабатывая остаток как в А, выделяют 3,20-*бис*-этилендиокси-Δ^5-прегнен (XIV), выход 71%, т. пл. 180—181°, $[\alpha]_D^{21}$ — 27°. Метод В. От р-ра 1 *г* XIII, 30 *мг* III, 20 *мл* I и 20 *мл* C_6H_6 медленно отгоняют 15 *мл* и получают XIV, выход 68%. Метод Г. От р-ра 510 *мг* ацетата 16,17-окиси-Δ^5-прегнадиен-3 β-ол-20-она (XV) в 15 *мл* I с 7 *мг* III медленно отгоняют р-ритель в вакууме на ректификационной колонке (6 дней) и извлекают из остатка (как в А) 20-этилендиокси-XV, выход 76%, т. пл. 101—193° (из бал.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{24}$ — 37,1°. Метод Д. Обработка р-ра 1 *г* XIII 15 *мл* II с 20 *мг* III (7 час.) приводит к XIV, выход 71%. Метод Е. Из 1 *г* VII, 10 *мл* II и 10 *мг* III (кипячение 18 час.) получают по методу А 3-этилендиокси-VII, т. пл. 120° (из CH_3OH-пиридина). Синтезированы производные следующих кетостероидов (последовательно приводятся положение этилендиоксигруппы, методы, продолжительность р-ции в час., выход в %, т. пл. °С, $[\alpha]_D^{24\pm1}$): V 3, А, В, 4, 8, 96, 96, 113, + 21,6°; Δ^4-холестенона, 3, Б, 7,84, 131—132, —22,8°; X, Б, 6, 78, 183—184, —43,1°, —; пропионата X, 3, Б, 7,70, 201—202, —46,5°; VIII, 3, Б, 5,5, 74,197—198, +15,4°; 3-ацетата $\Delta^{5,16}$-прегнандиен-3 β-ол-20-она, 20, Б, 20,76, 157—158, —71,1°; 2-бромхолестанона, 3, Г, 48,78, 128—129, +23,4°; 17-ацетата 4-бромэтиохолан-17 β-ол-3-она, 3, Г, 72,58, 204—205, —23,3°. Эстрон, дигидроэпиандростерон, 2,4-дибромхолестанон и 3-ацетат андростан-3α-ол-17-она по методу Г не реагируют за 144 часа, 535 *мг* IX в *мл* абс. спирта восстанавливают со скелетным Ni-катализатором (0,5 *г*), прибавляют к отфильтрованному р-ру 5 *мл* I, упаривают в вакууме, получают 3-этилендиокси-Δ^5-андростенол-17β (XVI), выход 90%, т. пл. 183—184° (из CH_3OH-пиридина), $[\alpha]_D$ —41,7°. Кипячение (14 час.) р-ра 1 *г* XVI в 50 *мл* безводн. ацетона и 50 *мл* III с последующим упариванием и высаживанием водой приводит к X, выход колич., т. пл. 152—154° (из эф.), $[\alpha]_D^{24}$ + 109°. При восстановлении 430 *мг* 3-этилендиокси-Δ^5-холестена в спирт. суспензии 5%-ного Pd / $BaSO_4$ (40 *мг*) образуется 3-этилендиоксихолестан, выход 88%, т. пл. 111—113°, $[\alpha]_D^{25}$ + 20,2°. 500 *мг* XVI, 3,5 *мл* пиридина и 1,5 *мл* пропионового ангидрида нагревают при 95° 14 час., упаривают в вакууме с 3 *мл* диметиланилина, обрабатывают остаток 5 *мл* CH_3OH и получают по охлаждении (12 час.) 17 пропионат XVI, выход 86%, т. пл. 201—202°, $[\alpha]_D^{23}$ —47,7°. Ю. С.

6917. 16-Замещенные стероиды. X. Андростанол-17β-дион-3,16. Хафман, Лотт (16-substituted steroids. X. Androstan-17β-ol-3,16-dione. Huffman Max N., Lott Mary Harriet), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 15, 4038—4039 (англ.)

Осуществлен синтез андростанол-17 β-диона-3,16 (I), исходя из андростандиона-3,17, предварительно защищенного при $C_{(3)}$ образованием 3,3-диэтоксиандростанона-17 (II) (абс. C_2H_5OH, ортоформиат, 30 мин. кипячения), т. пл. 121,5—122,5° (из сп.). При нитрозировании II (в р-ре *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH в течение 5 час. после чего в течение 2,5 часа добавлен

изоамилнитрит) получено 16-оксиминопроизводное III, которое при восстановлении Zn-пылью в 50%-ной CH_3COOH (кипячение в течение 1 часа) дало I, т. пл. 190—191,5° (из водн. метанола), $[\alpha]_D^{22} - 146°$. III кристаллизуется в виде моногидрата, $[\alpha]_D^{22} - 138°$ (в хлф.). Сообщение IX см РЖХим, 1955, 29030. Г. А.

6918. Превращения кольца *D* ацетата Δ^{16}-5α-прегненол-3β-диона-12,20. Мюллер, Нортон (Ring D reactions of 3β-acetoxy-5α-pregn-16-ene-12,20-dione. Mueller George P., Norton Lilburn L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 1, 143—145 (англ.)

Показано, что при обработке гекондиацетата (I) (см. РЖХим, 1955, 3853) водно-спирт. р-ром KOH образуются ацетат Δ^{16}-5α-прегненол-3β-диона-12,20 (II) и продукт окисления II кислородом воздуха — 16α, 17α-окись II (III), гидролиз которой приводит к 16α, 17α-оксидо-5α-прегнанол-3β-диону-12,20 (IV). Наличие окисного мостика в III доказано следующим образом: обработка III р-ром HBr в лед. CH_3COOH приводит к 3β-ацетату (V) 16β-бром-5α-прегнандиол-3β-17α-диона-12,20 (VI). Последний при омылении дает IV, а при восстановлении Zn в лед. CH_3COOH переходит в ацетат (VII) 5α-прегнанол-3β-диона-12,20 (VIII). При взаимодействии II с р-ром KOH в CH_3OH в атмосфере N_2 происходит присоединение CH_3OH по Δ^{16}-двойной связи с образованием ацетата 16α-метокси-5α-прегнанол-3β-диона-12,20 (IX). Окислением IV $Na_2Cr_2O_7$ синтезируют 16α, 17α-оксидо-5α-прегнантрион-3, 12, 20 (X). Высказано мнение, что X идентичен с синтезированным ранее (Marker R. E. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2167, 1949, 71, 2656, 4149) «гидратом аллопрегнантриона-3,12,20». Смесь 3,5 *г* I, 175 *мл трет*-C_4H_9OH и 7 *мл* 12,7 н. р-ра KOH перемешивают 3 часа (20°). Ацетилированием продукта р-ции получают 2,36 *г* смеси ацетатов с $\lambda_{макс}$ 229 *мμ* (ε 4669), которую хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-петр. эфир (1 : 1) вымывают 698 *мг* ацетата гекогенина, а затем 1,131 *г* III, с т. пл. 237—238,5° (из эф.-гексана, эф.-ацетона и ацетона), $[\alpha]_D + 100°$ (диоксан). Наконец, 10%-ным р-ром эфира в C_6H_6 вымывают 187 *мг* II, т. пл. 174—175°, $[\alpha]_D + 123°$ (диоксан), $\lambda_{макс}$ (сп.) 227 *мμ* (lg ε 3,82). 0,25 *г* III кипятят (1 час) с 0,5 н. р-ром KOH в CH_3OH. Р-р упаривают и разбавляют водой, выпадает IV (221 *мг*), т. пл. 202—203° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D + 112°$ (диоксан). 0,35 *г* III обрабатывают (40°, 30 мин.) 3,5 *мл* 48%-ной HBr в 30 *мл* лед. CH_3OH. Водой высаживают 218 *мг* V, т. пл. 178—179,5° (из эф.), $[\alpha]_D + 30°$ (диоксан), + 45,7° (сп.). Омылением V получают IV, выход 94%. Аналогичной обработкой HBr (к-той) в лед. CH_3COOH из 175 *мг* IV приготовляют VI, выход 91%, т. пл. 168,5—170° (из ацетона-гексана), $[\alpha]_D + 31°$ (диоксан), + 45,3° (сп.). 279 *мг* V восстанавливают Zn-пылью в лед. CH_3COOH до VII, выход 40%, т. пл. 195,5—197° (из ацетона), $[\alpha]_D + 140°$ (диоксан). Гидролиз VII приводит к VIII, т. пл. 195—197,5° (из ацетона), $[\alpha]_D + 164°$ (диоксан). 0,5 *г* II обрабатывают (40°, 15 мин.) р-ром KOH в CH_3OH. Ацетилированием продукта р-ции с последующим хроматографированием на силикагеле (вымывают 10%-ным р-ром эфира в C_6H_6) получают 0,31 *г* IX, т. пл. 144—145,2° (из циклогексана), $[\alpha]_D + 104°$ (хлф.). Окислением 225 *мг* IV в лед. CH_3COOH с помощью $Na_2Cr_2O_7$ синтезируют X, выход 40% т. пл. 265—268° (из ацетона), $[\alpha]_D + 143°$ (диоксан). Г. С.

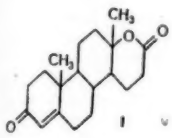
6919. 17-кето-17а-метил-*D*-гомостероиды из 17 α-окси-20-амино-C_{21}-стероидов. Стереохимия образования шестичленного кольца *D*. Рамирес, Стафьей (17-Keto-17a-methyl-D-homosteroids from 17α-hydroxy-20-amino-C_{21} steroids. Stereochemistry of D-Homoannulation. Ramirez Fausto, Stafiej Stanley), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 1, 134—138 (англ.)

Разработан новый метод синтеза *D*-гомостероидов. Оксим (I) аллопрегнанон-20-диола-3β, 17α (II) при гидрировании над PtO_2 в среде CH_3COOH, содержащей следы HCl (к-та), дает главным образом 3-ацетат 20α-ацетамидоаллопрегнандиола-3 β, 17 α (III), наряду с его 20 β-изомером (IV). Аналогичным гидрированием оксима 3-ацетата II (V) с последующей обработкой HCl (газом) в CH_3OH получают смесь хлоргидратов, из которой кристаллизацией и последующей обработкой KOH выделяют 20 α-аминоаллопрегнандиол-3 β, 17 α (VI), наряду с его 20 β-изомером (VII). Конфигурация VI и VII у $C_{(20)}$ определена методом сравнения разностей мол. вращений. Действием HNO_2 на VI получают 17 αβ-метил-*D*-гомоандростанон-17-ол-3 β (VIII), который при окислении переходит в 3,17-дикетон (IX). Из 21,68 *г* аллопрегнанон-20-ола-3 β приготовляют по ранее описанному методу (Kritchevsky T. H., Gallagher T. E., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 184) 14,6 *г* II, т. пл. 254—258°, $[\alpha]_D^{25} + 31°$ (в. сп.), ацетат т. пл. 187—189°. Действием NH_2OH II переводят в I, выход 98%, т. пл. 262—264° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{25} - 2 \pm 1°$ (*с* 0,585; в сп.). Аналогично ацетат II дает V, выход 98%, т. пл. 245—246° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{25} - 14 \pm 1°$ (*с* 0,72; в сп.). 0,609 *г* I гидрируют в CH_3COOH, содержащей HCl (к-ту), над PtO_2 и продукт р-ции ацетилируют. Выделяют 0,271 *г* III, т. пл. 291—292° (из бзл.), $[\alpha]_D^{25} - 30 \pm 1°$ (*с* 1,02; в хлф.), $\lambda_{макс}$ (в хлф.) 2,9, 5,83, 6,05 μ. Из маточного р-ра хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 56 *мг* IV, т. пл. 240—240,5° (из бзл.-гексана), $[\alpha]_D^{25} + 35 \pm 1°$ (*с* 1,03; в хлф.), $\lambda_{макс}$ (в хлф.) 2, 9, 5, 83, 6, 05 μ. 0,935 *г* V гидрируют аналогично I. Продукт р-ции обрабатывают р-ром HCl (газа) в CH_3OH. Выпавшие хлоргидраты обработкой KOH в CH_3OH переводят в VI, выход 70%, т. пл. 197—199° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} - 20 \pm 2°$ (*с* 1; в хлф.), $\lambda_{макс}$ (в хлф.) 2,9 μ; полосы в области 5—6,3 μ отсутствуют. Фракционированной кристаллизацией хлоргидратов и гидролизом получают неочищ. VII, т. пл. 199—207° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} + 1 \pm 1°$ (*с* 1; в хлф.); Продукт гидрирования 0,935 *г* V растворяют в $CHCl_3$ и промывают 10%-ным р-ром Na_2CO_3. После отгонки р-рителя остаток обрабатывают в C_6H_6 салицилиовым альдегидом, получают *о*-оксибензальное производное 3-ацетата VI, выход 60 *мг*, т. пл. 214—218° (из бзл.-гексана). К р-ру 0,4 *г* VI в 5 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* воды прибавляют при 0° р-р 0,64 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды. Через 15 час. (20°) смесь выливают в воду, а затем экстрагируют эфиром и $CHCl_3$. При этом выделяют 47 *мг* нерастворимого нитрата VI, т. разл. ~ 292°. После нейтр-ции из водн. р-ра выделяется 8 *мг* VI. Экстракт промывают р-ром Na_2CO_3 и упаривают, получают VIII, выход 81%, т. пл. 222—225° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} - 27° \pm 1°$ (*с* 1; в хлф.), $\lambda_{макс}$ (в хлф.) 2,7, 5,9 μ, ацетат, т. пл. 127—129° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} - 49 \pm 1°$ (*с* 1; хлф.). 0,1 *г* VIII дают при окислении с CrO_3 в CH_3COOH (18 час., 20°) 57 *мг* IX т. пл. 198—200° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} - 6 \pm 1°$ (*с* 1; хлф.). Сняты ИК-спектры ($см^{-1}$); VIII (в CS_2) 1713 (в хлф.) 3640, 1702; IX (в CS_2) 1717—1714; ацетат VIII (в CS_2) 1735, 1713. Г. С.

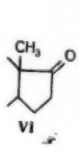
6920. Микробиологические превращения стероидов. IX. Расщепление С-21 стероидов до С-19 кетостероидов и до тестололактона. Питерсон, Эпстейн,

Мейстер, Меррей, Лн, Уэйнтрауб, Рейнеке (Microbiological transformations of steroids. IX. Degradation of C_{21} steroids to C_{19} ketones and to testololactone. Peterson D. H., Eppstein S. H., Meister P. D., Murray H. C., Leigh H. M., Weintraub A., Reineke L. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 22, 5768—5769 (англ.)

Изучено микробиологич. расщепление С-21 стероидов (прогестерона) до С-19 кетосоединений и до тестолактона (I) идущая для 3-кето-Δ^4-стероидов без защиты кетогруппы. Проведены опыты по ранее описанному методу (РЖХим, 1954, 27702, Chem. Abstrs, 1952., 8331, F. W. Hoffmann), с прогестероном (II), 17 α-оксипрогестероном (III), дезоксикортикостероном (IV) и «в-вом S» «Рейхштейна (V). Показано, что I с *Gliocladium catenulatum* (A. T. C. C. 10523) превращается в Δ^4-андростендион-3,17 (VI), т. пл. 174—176°, $[\alpha]_D^{23}$ + 194° и в Δ^4-андростенол-6β-дион-3,17 (VII), т. пл. 190—192°, $[\alpha]_D^{23}$ + 107°, который образует моноацетат (VIIa), т. пл. 202—205°, $[\alpha]_D^{23}$ + 114°, и при окислении дает Δ^4-андростентрион-3, 6, 17 (VIб), т. пл. 220—224°. При взаимодействии II с *Penicillium lilacinum* Thom образуется VI, а с *Aspergillus flavus* получается VI и I, т. пл. 210—212°, $[\alpha]_D^{23}$ + 43°. Также III с *Aspergillus flavus* и IV, V с микроорганизмами *Aspergilli* или *Penicillia* превращаются в I. Авторы полагают, что образование I идет через Δ^4-андростендион-3,17, так как если прервать ферментацию до полного превращения исходного продукта, то в результате р-ции можно выделить и VI и I, а после полного превращения получается только I. Уд. вращение определялось в $CHCl_3$. З. А.



I



VI

6921. Микробиологические превращения стероидов. X. Окисление андрогенов с помощью *Rhizopus*. Эпстейн, Мейстер, Лн, Питерсон, Меррей, Рейнеке, Уэйнтрауб (Microbiological transformations of steroids. X. The oxygenation of androgens by *Rhizopus*. Eppstein S. H., Meister P. D., Leigh H. Marian, Peterson D. H., Murray H. C., Reineke L. M., Weintraub A.), J. Amer Chem. Soc, 1954, 76, № 12, 3174—3179 (англ.)

Исследовано ферментативное окисление Δ^4-андростендиона-3,17 (I), тестостерона (II) и 17 α-метилтестостерона (III) различными видами бактерий *Rhizopus* (*R. nigricans*, *R. arrhizus*, *R. reflexus*). При ферментативном окислении I получены в качестве главного продукта Δ^4-андростенол-11 α-дион-3,17 (IV) и Δ^4-андростенол-6 β-дион-3,17 (V), превращенный окислением с $Na_2Cr_2O_7$ в Δ^4-андростентрион-3, 6, 17 (VI). При ферментативном окислении II получены 11 α-окситестостерон (VII), 6β-окситестостерон (VIII) и андростанол-17 β-дион-3,6 (IX). При окислении VII с $Na_2Cr_2O_7$ образуется андростерон (X), окисление VIII дает VI. IX получается, вероятно, в результате перегруппировки VIII под действием микроорганизмов. При ферментативном окислении III выделены 11 α-окси-17 α-метилтестостерон (XI) и 6 β-окси-17 α-метилтестостерон (XII). При окислении с помощью CrO_3 XI дает 11-кето-17 α-метилтестостерон (XIII), а XII — 6-кето-17 α-метилтестостерон (XIV). Микробиологич. окисление I, II и III проведено по ранее описанной методике (J. Amer. Chem, Soc., 1952, 74, 5933). При хроматографировании CH_2Cl_2-экстракта продукта, полученного ферментацией 2 *г* I с *R. arrhizus*, р-ром ацетона в $CHCl_3$ (1 : 19) вымывают 660,5 *мг* IV, т. пл. 225—227° $[\alpha]_D$ + 162° (*с* 1.415), $\lambda_{макс}$ 242 *мμ* (ε 15,300), ИК-спектр ацетата 1736, 1670, 1612, 1244 *см*$^{-1}$. При окислении 35 *мг* IV 10 *мг* CrO_3 в 3 *мл* 80%-ной CH_3COOH получено 15 *мг* X, т. пл. 219—220°. При дальнейшем хроматографировании CH_2Cl_2-экстракта из фракций эфир-$CHCl_3$ (19 : 1 и 9 : 1) получено 177 *мг* V, т. пл. 191—194°, $[\alpha]_D$ + 99° (*с* 0,738), $\lambda_{макс}$ 237 *мμ* (ε 12700), ацетат, т. пл. 200—204°, $[\alpha]_D$ + 112° (*с* 1,07), $\lambda_{макс}$ 235 *мμ* (ε 13 200). 8,1 *г* CH_2Cl_2-экстракта, полученных после ферментации 4 *г* II, растворяют в C_6H_6 и хроматографируют на 275 *г* Al_2O_3. Смесью $CHCl_3$-ацетон (1 : 1) вымывают 1,82 *г* VII, т. пл. 181—181,5°, $[\alpha]_D$ + 93° (*с* 1,205), $\lambda_{макс}$ 243 *мμ* (ε 14275), ИК-спектр 3461, 3354, 1654, 1604 *см*$^{-1}$, диацетат, т. пл. 201—203°, $[\alpha]_D$ + 56° (*с* 1,09), ИК-спектр 1257, 1732 *см*$^{-1}$. К р-ру 50 *мг* VII в 2 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* CH_3COOH прибавляют при 0° 66 *мг* $Na_2Cr_2O_7$ в 1 *мл* смеси C_6H_6-CH_3COOH (1 : 1), перемешивают при 0° 4 часа и получают 20 *мг* X. Продукт, полученный при дальнейшем хроматографировании, вымыванием смесями эфир-$CHCl_3$ (1 : 1) и $CHCl_3$-ацетон (19 : 1) растворяют в 60%-ном CH_3OH и повторно хроматографируют на смеси активированного угля и целита (1 : 2). Выделяют 0,436 *г* VIII, т. пл. 216—222°, $[\alpha]_D$ + 32° (*с* 1,3), $\lambda_{макс}$ 238 *мμ* (ε 13 700), ИК-спектр 3555, 3490, 3425, 1660, 1618 *см*$^{-1}$, диацетат V, т. пл. 141—143°, $[\alpha]_D$ — 1° (*с* 0,869). При окислении 200 *мг* VIII по методу, описанному для VII, и хроматографировании продукта р-ции на бумаге получено 21 *мг* VI, т. пл. 220—224° и 25 *мг* V. При окислении 400 *мг* VIII в 10,4 *мл* смеси C_6H_6-CH_3COOH с помощью 261,2 *мг* $Na_2Cr_2O_7$ в 2,6 *мл* CH_3COOH (2 часа, 0°), получен V, выход 68%. Смесь 10 *мг* VIII, 1 *мл* CH_3COOH и 2 капель 10%-ной H_2SO_4 в CH_3COOH оставляют на 24 часа при 20° и получают 5 *мг* ацетата IX, т. пл. 185—186°, $[\alpha]_D$ — 17° (*с* 0,904). При ферментативном окислении 72 *г* II с помощью *R. reflexus* получено 4,675 *г* IX, т. пл. 233 - 234°, $[\alpha]_D$ — 9° (*с* 1,08). Из CH_2Cl_2-экстрактов, полученных после ферментативного окисления 6 *г* III с помощью *R. nigricans*, выделен продукт, разделенный на фракции, растворимую и нерастворимую в C_6H_6. Из C_6H_6-р-ра после хроматографирования на Al_2O_3 получено 4,1 *г* XI (в сп.), т. пл. 160—161,5°, $[\alpha]_D$ + 66° (*с* 1,1) и + 59° (*с* 0,83) в $\lambda_{макс}$ 243 *мμ* (ε 14 700), ИК-спектр 3467, 3382, 1647, 1609 *см*$^{-1}$, 11 α-ацетат, т. пл. 152—155°, $[\alpha]_D$ + 51° (*с* 0,6296). При окислении 90,5 *мг* XI с 21,7 *мг* CrO_3 в 4 *мл* 80%-ной CH_3COOH получено 88,8 *мг* XIII, т. пл. 171—173°, $[\alpha]_D$ + 179° (*с* 1,15), $\lambda_{макс}$ 239 *мμ* (ε 13 300). Кристаллизацией и хроматографированием нерастворимых в C_6H_6 кристаллов, полученных при окислении III, выделено 260 *мг* XII, т. пл. 252—253°, $[\alpha]_D$ + 3° (*с* 0,365), $\lambda_{макс}$ 238 *мμ* (ε 13 600), ИК-спектр 3575, 3533, 1672, 1616 *см*$^{-1}$, ацетат, т. пл. 125—143°. При окислении 50 *мг* XII 15,7 *мг* CrO_3 в 5 *мл* CH_3COOH и 0,02 *мл* воды получен XIV, т. пл. 110—120°, $\lambda_{макс}$ 251 *мμ* (ε 8350), изгиб 314 *мμ* (ε 606), ИК-спектр 3380, 1682, 1602 *см*$^{-1}$. Смесь 26 *мг* XII, 2,5 *мл* CH_3COOH и 5 капель 10%-ной H_2SO_4 в CH_3COOH оставляют на 96 час. при 20° и получают 9 *мг* 17 α-метиландростанол-17 β-диона-3,6 (XV), т. пл. 180—187,5°, ИК-спектр 3410, 1707 *см*$^{-1}$. Кроме того, выделено 7,7 *мг* ангидропроизводного XV, т. пл. 136—150°, ИК-спектр 1712 *см*$^{-1}$. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$, УФ-спектры — в спирте. С. А.

6922. Микробиологические превращения стероидов. XI. Превращение Δ^4-3-кетобиснорхоленаля-22 в Δ^4-биснорхолендиол-11 α, 22-он-3 и Δ^4-биснорхолен

XUM

триол-6β, 11α, 22-она-3 под влиянием *Rhizopus*. Мейстер, Питерсон, Эпстейн, Меррей, Рейнеке, Уэйнтрауб, Ли-Осборн (Microbiological transformations of steroids XI. The transformation of 3-ketobisnor-4-cholen-22-al to 11a, 22-dihydroxybisnor-4-cholen-3-one and 6 β, 11a, 22-trihydroxybisnor-4-cholen-3-one by rhizopus. Meister P. D., Peterson D. H., Eppstein S. H., Murray H. C., Reineke L. M., Weintraub H. M., Leigh Osborn H. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5679—5682 (англ.)

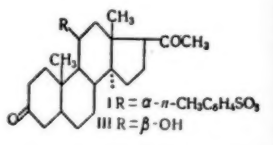
Установлено, что микроорганизмы *Rhizopus nigricans* Ehrb. (I) способны гидроксилировать не встречающиеся в природе C_{22}-стероиды. При инкубации Δ^4-3-кетобиснорхоленаля-22 (II) с I выделены Δ^4-биснорхолендиол-11α, 22-он-3 (III) (выход 20—40%) и Δ^4-биснорхолентриол-6β, 11α, 22-он-3 (IV) (выход 3%). При инкубации II с *Rhizopus arrhizus* Fischer (V) выход IV достигает 30%. IV образуется также при гидроксилировании III под влиянием *Cunninghamella blakesleeana* (VI). III окислен CrO_3 в Δ^4-3,11-дикетобиснорхоленовую к-ту (VII), метиловый эфир которой при гидрировании с $Pd/ZnCO_3$ и последующем омылении дает известную 3,11-дикетобиснорхолановую к-ту (VIII) и 3,11-дикетобиснораллохолановую к-ту (IX). В кислой среде IV перегруппировывается в дикетон (X), представляющий собой, повидимому, биснораллохоландиол-11α, 22-дион-3,6. α-Ориентация 11-гидроксила в III и IV подтверждается легкостью их ацетилирования. β-Ориентация 6-оксигруппы в IV принята на основании сравнения разностей M_D. При инкубации 3 *г* II с культурой I и хроматографировании на флоризиле выделено 468 *мг* III, т. пл. 130—133° (из ацетона — эф), $[\alpha]_D^{23} + 78°$ (*с* 1,02), $\lambda_{макс}$ 242 *мμ* (ε 12700), диацетат, т. пл. 128—129° (из эф.— петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 242 *мμ* (ε 14600), $[\alpha]_D^{23} + 52°$ (*с* 0,837) и 55 *мг* IV, т. пл. 232—238° (из CH_3OH). 3 *г* II при сбраживании 48 час. с V дают 978 *мг* (неочищ.) IV, т. пл. 238—240°; (из ацетона — $CHCl_3$), $[\alpha]_D + 22°$ (*с* 0,387; в CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 238 *мμ* (ε 12900), триацетат, т. пл. 145—146° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{23} + 11°$ (*с* 0,966). 1,23 *г* III окисляют 804 *мг* CrO_3 в лед. CH_3COOH (20°, 12 час.) в VII, выход 982 *мг*, т. пл. 244—246° (из CH_3OH—эф.), $[\alpha]_D^{23} + 137°$ (*с* 1,024; в CHOH), $\lambda_{макс}$ 239 *мμ* (ε 12300), метиловый эфир, т. пл. 177—179°, $[\alpha]_D^{23} + 170°$ (*с* 0,654), $\lambda_{макс}$ 238 *мμ* (ε 14000). При гидрировании с 640 *мг* $Pd/CaCO_3$ в CH_3OH и хроматографировании над активированным углем из 640 *мг* метилового эфира VII получают 441 *мг* VIII, т. пл. 200—203° (из $CHCl_3$—гексана), $[\alpha]_D^{23} + 50°$ (*с* 1,0; в ацетоне) и 32 *мг* IX, т. пл. 202—203,5° (из $CHCl_3$ — гексана) $[\alpha]_D^{23} + 55°$ (*с* 0,762; в ацетоне). При кипячении с 1 н. р-ром KOH в метаноле VIII образует 3,11-дикетобиснорхолановую к-ту, т. пл. 256—258° (из эф.), $[\alpha]_D^{23} + 60°$ (*с* 0,391; в ацетоне). 1 *г* II дает при инкубации с VI (72 часа) и последующем хроматографировании на Al_2O_3 38,5 *мг* IV. 185 *мг* IV, 35 *мл* *трет*-C_4H_9OH и 10 *мл* 10%-ной H_2SO_4 нагревают до образования гомогенного р-ра, оставляют 12 час. при 20°, кипятят 1,5 часа. После обработки и хроматографирования на Al_2O_3 выделяют 71,5 *мг* X, т. пл. 191—193° (из CH_3OH — эф.), $[\alpha]_D^{23} - 27°$ (*с* 0,363; в CH_3OH), ИК-спектр 3500, 1704 $см^{-1}$. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$, УФ-спектры — в спирте. Л. Б.

6923. Микробиологические превращения стероидов. XII. 17 α-гидроксилирование. Мейстер, Рейнеке, Микс, Меррей, Эпстейн, Ли-Осборн, Уэйнтрауб, Питерсон (Microbiological transformations of steroids. XII. 17 α-hydroxylation. Meister P. D., Reineke L. M., Meeks R. C., Murray H. C., Eppstein S. H., Leigh Osborn H. M., Weintraub A., Peterson D. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 15, 4050—4051 (англ.)

Сообщается об энзиматич. 17α-гидроксилировании C_{21}-стероидов, производимом *Cephalothecium roseum* Cda (A. T. C. C. 8685). При инкубации 11-дезоксистероидов с *C. roseum* вводится 17α-оксигруппа, одновременно возможно гидроксилирование как в 6β-, так и в 11α-положение. При применении 11-кето или 11β-оксистероидов происходит только 17α-гидроксилирование. При инкубации 48 час. дезоксикортикостерона (I) с 48-часовой культурой *C. roseum* в среде, содержащей глюкозу и кукурузный экстракт, экстракции культуральной жидкости CH_2Cl_2 и хроматографировании концентрата на $MgSiO_3$ выделено два в-ва — Δ^4-прегнентриол-11α, 17α, 21-дион-3,20 (эпи-F), т. пл. 206—211°, $[\alpha]_D + 121°$ (с CH_3OH), ИК-спектр идентичен ИК-спектру заведомого образца, и Δ^4-прегнентриол-6β, 17α, 21-дион-3,20, т. пл. 234—236°, $[\alpha]_D + 53°$, $\lambda_{макс}$ (в. сп.) 238 *мμ* (ε 12900), идентифицирован по ИК-спектру диацетата, т. пл. 190—193°. Хроматографирование на бумаге показывает также образование небольших кол-в Δ^4-прегнендиол-17α, 21-диона-3,20 (в-ва S Рейхштейна) и Δ^4-прегнендиол-11α, 21-диона-3,20 (эпикортикостерона). Аналогично из прогестерона получен Δ^4-прегнендиол-11α, 17α-дион-3,20, из Δ^4-прегненол-21-триона-3, 11, 20 — кортизон (Δ^4-прегнендиол-17α, 21-трион-3, 11, 20), а из кортикостерона (Δ^4-прегнендиол-11β, 21-диона-3,20) — кортизон и гидрокортизон (Δ^4-прегнентриол-11β, 17α, 21-дион-3,20). Отмечается, что на способность введения 17α-гидроксильной группы в стероиды ферментной системой *Cephalothecium* не оказывает влияния наличие 21-оксигруппы (как в I), в то время как в надпочечниках млекопитающих (в условиях опытов Levy с сотр., см. РЖХим БХ, 1955, 5968) I не может гидроксилироваться в 17α-положение. Г. К.

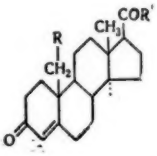
6924. Стероиды, окисленные в положении 11. IX. Удаление 11 α-оксигруппы через тозилат. Херзог, Пейн, Хершберг (11-oxygenated steroids. IX. The elimination of the 11α-hydroxyl group via the tosylate. Herzog Hershel L., Payne Constance C., Hershberg E. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 930—931 (англ.)

Показано, что при кипячении тозилата прегнанол-11α-диона-3,20 (I) в CH_3OH происходит отщепление *п*-толуолсульфокислоты. 10 *г* I, полученного из прегнанол-11α-диона-3,20 обычным путем (*п*-толуолсульфохлорид, сухой пиридин, 18 час. стояния при 20°) с выходом 51%, т. пл. 156—157°, $[\alpha]_D^{25} + 77{,}1°$ (хлф.), кипятили в CH_3OH в течение 5 час. Реакционную смесь упарили в вакууме и разбавили хлористым метиленом, при охлаждении выпала *п*-толуосульфокислота, т. пл. 103—105°, выход 78%. Оставшееся масло подвергли хроматографированию на активированной Al_2O_3. Из объединенных фракций 20—28 (20%-ный эф.-гексан) был выделен $\Delta^{9(11)}$-прегнендион-3,20 (II), т. пл. 149—150° (из ацетона + вода), $[\alpha]_D^{25} + 96{,}6°$ (в ацетоне), выход 22%, идентичный с образцом, полученным дегидратацией прегнанол-11β-диона-3,20 (III) в присутствии BF_3. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 21309. Г. А.



6925. 19-окси-11-дезоксикортикостерон и 19-окси-прогестерон. Барбер, Эренстейн (19-hydroxy-11-desoxycorticosterone and 19-hydroxyprogesterone. Barber G. Winston, Ehrenstein Maximilian), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 7, 2026—2027 (англ.)

В поисках путей превращения легкодоступного сердечного аглюкона строфантидина в стероиды, имеющие кислород в положении 19, проведен синтез 19-окси-11-дезоксикортикостерона (I). Синтезирован также 19-оксипрогестерон (II). Исходя из 19-ацетокси-3-кето-Δ^4-этиеновой к-ты (III). (J. Organ. Chem., 1952, **17**, 713) получают диазокетонным методом 19-ацетокси-21-диазопрогестерон (IV), дающий при нагревании с CH_3CO_2H диацетат 19-окси-11-дезоксикортикостерона (V), т. пл. 127°, $[\alpha]_D^{25}$ +210°, $\lambda_{макс}$ (сп.) 239 *мμ* (ε 13400). Гидролиз V ($KHCO_3$) дает 19-ацетокси-11-дезоксикортикостерон (VI), т. пл. 189—190°, $[\alpha]_D^{25}$ + 215°, $\lambda_{макс}$ (сп.) 239 *мμ* (ε 16000). Дальнейший гидролиз VI (K_2CO_3) приводит к получению I, т. пл. 163—165° (с частичным изменением при 120—145° и спеканием при 153—158°), $[\alpha]_D$ + 180°; $\lambda_{макс}$ (сп.) 242 *мμ* (ε 18500). Гидролиз IV ($KHCO_3$) дает 19-окси-

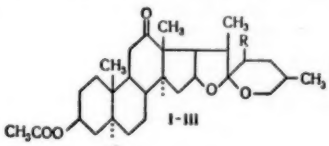


I R = OH, R′ = CH_2OH; II R = OH, R′ = CH_3; III R = $OCOCH_3$, R′ = OH; IV R = $OCOCH_3$, R′ = CHN_2; V R = = $OCOCH_3$, R′ = CH_2OCOCH_3; VI R = $OCOCH_3$, R′ = CH_2OH; VII R = OH, R′ = CHN_2; VIII R = OH, R′ = CH_2OCOCH_3; IX R = $OCOCH_3$, R′ = CH_3

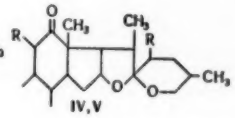
21-диазопрогестерон (VII), т. пл. 166°. Последний при действии CH_3CO_2H превращается в 21-ацетат I (VIII), т. пл. 197—199°, $[\alpha]_D^{24}$ + 178°, $\lambda_{макс}$ (сп.) 242 *мμ* (ε 13500). При действии на VII 48% HJ получают II, т. пл. 171—172°, $[\alpha]_D^{24}$ + 185°, $\lambda_{макс}$ (сп.) 242 *мμ* (ε 12900). Ацетилирование II дает 19-ацетоксипрогестерон (IX), с двойной т. пл. 89—95° и 125—126°, $[\alpha]_D^{25}$ + 212°, $\lambda_{макс}$ (сп.) 239 *мμ* (ε 17300). Оптич. вращение определялось в $CHCl_3$. Исследование биологич. свойств I показало, что он имеет около 4% активности ацетата дезоксикортикостерона, и в тесте Ингля имеет менее 2% активности гидрокортизона. II обладает менее 10% активности прогестерона. А. А.

6926. Изомерные ацетаты моно- и дибромгекогенина. Мюллер, Нортон (The isomeric mono- and dibromohecogenin acetates. Mueller George P., Norton Lilburn L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76** № 3, 749—751 (англ.)

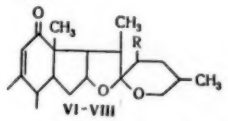
С целью изыскания удобных путей получения 11-кетостероидов, 9,11-дегидропроизводных и α-кетолов в кольце *C* изучено бромирование ацетата гекогенина (I). Показано, что при этом вначале образуются изомерные 23a- и 23b-монобромиды: 23a-бромгекогенинацетат (II) и 23b-бромгекогенинацетат (III) (конфигурация Br произвольно обозначена как 23a и 23b). Дальнейшее бромирование II приводит к смеси дибромидов: 11α,23a-дибромгекогенинацетата (IV) и 11β,23a-дибромгекогенинацетата (V) (РЖХим, 1954, 21708; 1955, 16452) которая была разделена кристаллизацией. Дегидробромированием IV и V получают 9,11-дегидро-23a-бромгекогенинацетат (VII), последний дебромированием превращен в известный 9,11-дегидрогекогенинацетат (VI). При бромировании III образуется смесь (α- и β-) 11,23в-дибромгекогенинацетатов, которую не удается разделить на изомеры. Дегидробромирование этой смеси изомеров приводит к получению 9,11-дегидро-23в-бромгекогенинацетата (VIII). Дебромирование VIII дает VI. При дегидробромировании смеси дибромидов, полученной при дебромировании I, образуется смесь VII и VIII, которую не удается разделить хроматографированием. Дебромирование этой смеси дает VI. Оказалось, что разделять смеси изомеров II и III, а также VII и VIII удобнее кристаллизацией, так как хроматографирование здесь не приводит к желаемой цели. Производные 23a-ряда относительно нерастворимы и поэтому IV и V могут быть выкристаллизованы из смеси, полученной дибромированием I. IV оказался более устойчив к действию кипящего пиридина, чем V.



I-III



IV, V



VI-VIII

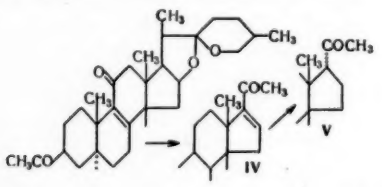
I, VI R = H
II, IV, VII R = α = Br
III, V, VIII R = β = Br

Однако и IV и V дают VII при кипячении с коллидином. Смесь дибромидов 23в-ряда плавится ниже, чем соот. смесь 23a-ряда и не поддается разделению. 2 *г* I в 100 *мл* CH_3CO_2H бромируют 1 *экв* Br_2 в 25 *мл* CH_3CO_2H в присутствии 1 капли CH_3CO_2H, насыщ. HBr (20°, размешивание 10 мин.), получают 2,26 *г* (97%) смеси II + III, т. пл. 220—223° (разл.) $[\alpha]_D^{26}$ — 21,1° (диоксан). Многократной кристаллизацией из эфира или эфира-петр. эфира получают 146 *мг* II, т. пл. 230—232,5° (разл.; спекается и темнеет при 227°), $[\alpha]_D^{26}$ — 9,5° (диоксан) и 163 *мг* III, т. пл. 221—222° (разл.; темнеет при 210°), $[\alpha]_D^{26}$ — 36,6° (диоксан). (Проба смешения с II смокает при 212°, расплавляется при 226—227° с разл.) II и III устойчивы к действию коллидина в ксилоле при 150° в течение 4 час. 67 *мг* II дебромируют при 95° 1 *г* Zn-пыли в 25 *мл* CH_3CO_2H, получают 32 *мг* I, т. пл. 248—250°, $[\alpha]_D^{32}$ — 2,3° (диоксан). 65 *мг* III дают 30 *мг* I, т. пл. 247—250°, $[\alpha]_D^{32}$ — 1,9° (диоксан). Р-р 50 *мг* II в 15 *мл* спирта гидролизуют 1,4 *г* KOH в 10 *мл* спирта (20°, 28 час.). После обработки получают 30,5 *мг* 23a-бромгекогенина, т. пл. 220—222° (разл., смокает при 217°), $[\alpha]_D^{30}$ — 2,7° (диоксан), ацетилирование последнего (кипячение с $(CH_3CO)_2O$ дает II. Гидролизом 50 *мг* III в условиях, описанных для II, получают 23в-бромгекогенин, т. пл. 242,5° (разл.; смокает при 235°), $[\alpha]_D^{30}$ — 30,0° (диоксан). Р-р 1 *г* II в 50 *мл* CH_3CO_2H бромируют 1,1 *экв* Br_2 в 12,5 *мл* CH_3CO_2H (50°, 25 мин., следы HBr, размешивание 3 часа). После обработки получают 330 *мг* чистого малорастворимого продукта, дальнейшей кристаллизацией которого из эфира выделяют 175 *мг* IV, т. пл. 180—183° (разл.), $[\alpha]_D^{24}$ — 39,3° ($CHCl_3$). Из более растворимой части (148 *мг*) кристаллизацией из эфира получают 78 *мг* V, т. пл. 175—177° (разл.), $[\alpha]_D^{24}$ — 34,8 ($CHCl_3$). 50 *мг* IV кипятят 3 часа в смеси 25 *мл* γ-коллидина и 25 *мл* ксилола. После обычной обработки получают 22 *мг* (40%) VII, т. пл. 220—223° (разл.; эф.); смокает при 200°); $[\alpha]_D^{22}$ — 21,3° (диоксан), $\lambda_{макс}$ (сп.) 238 *мμ* (lg ε 4,02). При кипячении IV с пиридином в течение 2 час. получается неизмененный IV. 76 *мг* V кипятят с 25 *мл*

пиридина, получают 28 *мг* (43%) **VII**, т. пл. 220—222° (разл.; смокает при 216°), $[\alpha]_D^{32}$ — 21,9° (диоксан), $\lambda_{макс}$ (сп.) 238 *мμ* (lg ε 4,06). Р-р 895 *мг* **III** в 50 *мл* CH_3CO_2H бромируют 1,2 *экв* Br_2, как описано выше. Получена неразделенная смесь 11,23b-дибромизомеров в виде белого аморфного в-ва с т. пл. 120—125°. 2 *г* смеси дибромидов, полученных прямым бромированием **I**, кипятят 2 часа в 40 *мл* γ-коллидина и 40 *мл* ксилола, как описано выше, получают вначале 109 *мг* **VII**, т. пл. 220—220,5° (разл., эф.), $[\alpha]_D^{23}$ 21,4° (диоксан), $\lambda_{макс}$ (сп.) 238 *мμ* (lg ε 4,93) (смокает и темнеет при 215—218°). Из маточного р-ра выделяют 121 *мг* **VIII**, т. пл. 220—221° (разл.; смокает и темнеет при 215—218°), $[\alpha]_D^{22}$ — 47,2° (диоксан). При дегидробромировании пиридином 330 *мг* неразделимой смеси дибромидов, полученных бромированием **III** выделяют 30 *мг* **VIII** и 230 *мг* желтого масла, неразделимого на кристаллич. продукты хроматографированием. К 100 *мг* **VII** в горячей CH_3COOH прибавляют 1,2 *г* Zn-пыли порциями с интервалами 30 мин. (размешивание 3 часа, паровая баня). После обработки получают 35 *мг* (87 *мг* сырого) **VI**, т. пл. 219—221° (эф.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{21}$ —5,5° (диоксан). 88 *мг* **VIII** в этих условиях дают 23 *мг* **VI**. 42 *мг* **VIII** в 15 *мл* спирта омыляют 1,4 *г* KOH в 10 *мл* спирта (19 час., 20°), получают 18 *мг* 9,11-дегидро-23b-бромгекогенина, т. пл. 226—227,5° (разл., CH_3OH), $[\alpha]_D^{28}$ — 52,7° (диоксан), $\lambda_{макс}$ (сп.) 239 *мμ* (lg ε 4,09). 50 *мг* **VII** гидролизуют как описано выше и получают 13 *мг* 9,11-дегидро-23a-бромгекогенин, т. пл. 211—212,5° (разл.), $[\alpha]_D^{32}$ — 25,2° (диоксан), $\lambda_{макс}$ (сп.) 239 *мμ* (lg ε 4,08). А. А.

6927. Стереохимическое направление восстановления 14β-Δ^8-11-кетостероида. Дьерасси, Томас (The stereochemical course of the reduction of a 14β-Δ^8-11-oxosteroid. Djerassi Carl, Thomas G. H.), Chemistry and Industry, 1954, № 40, 1228—1229 (англ.)

При восстановлении Li в жидком аммиаке 3β-ацетата Δ^8-22a,5α,14β-спиростен-ол-3β-она-11 (**I**) получен 22a,5α,14β-спиростанол-3β-он-11 (**II**), восстановление которого в видоизмененных условиях р-ции Кижнера-



Вольфа, с последующим ацетилированием дало 3β-ацетат 22a,5α,14β-спиростанола-3β (**III**), т. пл. 165—167°, $[\alpha]_D$ — 38°. Отсутствие обращения при $C_{(9)}$ в этой р-ции обусловливается устойчивостью **II** к сильным щелочам. Расщепление боковой цепи **III** привело к образованию 3β-ацетата 5α,14β-прегнен-Δ^{16}-ол-3β-она-20 (**IV**), т. пл. 170—172°, $[\alpha]_D$ + 74°, $\lambda_{макс}$ 242 *мμ* (в сп.), lg ε 3,95, при каталитич. гидрировании которого с хорошим выходом получен 3β-ацетат 5α,14β,17α-прегнанол-3β-она-20 (**V**) т. пл. 109—110°, $[\alpha]_D$ + 7°, идентифицированный по т-рам плавления и ИК-спектрам. Г. А.

6928. Строение корхорина, горького вещества из семян джута. Ашраф ул Алам, Абдул Халик, Мофизуддин Ахмет (Constitution of corchorin, a bitter principle of jute seeds. Ashraful Alam, Abdul Khalique, Mofizuddin Ahmed), Current Sci., 1954, **23**, № 10, 332 (англ.)

Уточнены константы корхорина (**I**), горького начала семян *Corchorus capsularis*. Так как при гидролизе **I** получены глюкоза (**II**) и коргогенин (**III**), то, вопреки литературным данным (G. Soliman, Saleh W., J. Chem. Soc., 1950, 2198). **I** не идентичен строфантидину. Спиртовой экстракт семян *C. capsularis* и *C. olitoris* упаривают в вакууме, остаток извлекают горячей водой, из фильтрата осаждают **I** свинцовым методом и кристаллизуют из CH_3OH, т. пл. **I** 177—178° (разл.) К 1,2 *г* **I** в 50 *мл* абс. спирта приливают 2 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,836) и кипятят 4 часа. Р-р сгущают до 15 *мл*, прибавляют 10 *мл* воды, оставляют на 12 час., выделившийся аморфный **III** очищают обработкой в спирте активированным углем и кристаллизацией из смеси эфира и спирта, получают **III**, $C_{17}H_{22}O_3$, т. пл. 115—116°. К маточному р-ру, после выделения **III**, прибавляют избыток $BaCO_3$, нагревают и фильтруют. Из фильтрата выделяют **II** в виде озазона, бензоата и бензимидазола. С. Б.

6929. Тиоколхицин. Веллюз, Мюллер (Lathiocolchicine. Velluz Léon, Muller Georges), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 6, 755—758 (франц.)

Описаны неизвестные ранее тиопроизводные колхицина (**I**) и 2-деметилколхицина (**II**), полученные заменой группы OCH_3 в трополоновом цикле на SCH_3 действием взятого в избытке CH_3SH (**III**), в присутствии *п*-толуолсульфокислоты (моногидрата) (**IV**). 2,5 *г* **I** и 0,5 *г* **IV** охлаждают в трубке до — 80° и добавляют 15 *г* охлажд. **III**. Трубку запаивают, нагревают до + 20° и оставляют на несколько дней, время от времени встряхивая; затем снова охлаждают до — 80°, открывают и отгоняют **III** (от 20 до 40°), получают тиоколхицин (**V**) $C_{22}H_{25}O_5NS$, выход 80%, т. пл. 192° (из этилацетата и эф. (1 : 1)), $[\alpha]_D$ — 221° (*c* 0,5; хлф). **V** устойчив к разб. HCl (к-те) при 100° и не дает окраски с $FeCl_3$ или реактивом Цейзеля. **V** подобно **I** обладает антимитотич. свойствами. При действии CH_3ONa **V** дает колхициновую к-ту, выход 45%. В аналогичных условиях **V** получен из апетилколхицеина, выход 8%, а также из изоколхицина, выход 10%. Ввиду нерастворимости **II** в **III**, из **II** был получен предварительно ацетилдеметилколхицин, т. пл. 228—230° (из этилацетата), $[\alpha]_D$ — 83° (*c* 1; хлф.), который в условиях получения **V** превращен в соответствующее ацетильное производное. Омылением последнего получен 2-деметилтиоколхицин (**VI**) $C_{21}H_{23}O_5NS$, выход 79%, т. пл. 318° (из этилацетата), $[\alpha]_D$ — 249° (*c* 0,5; хлф). **VI** получен в тех же условиях с выходом 60% из колхикозида, превращенного в его тетрацетильное производное, т. пл. 175—177°, $[\alpha]_D$ — 57° (*c* 1; хлф). Полученное в результате р-ции ацетильное производное **VI** омыляют 0,2 н. HCl (к-той) (2 часа на водяной бане). **VI** колич. превращается в **V** действием CH_2N_2 (10—20°, 2 часа). Даны кривые ИК- и УФ-спектров **I** и **V** и микрофотографии кристаллов **I** и **V**. В. М.

6930. Разделение алкалоидов из растений семейства *Senecio* и природа хирасенфолина и птерофина. Калвенор, Смит (The separation of *Senecio* alkaloids and the nature of hieracifoline and pterophine. Culvenor C. C. J., Smith L. W.), Chemistry and Industry, 1954, № 45, 1386 (англ.)

В растении *Erectites quadridentata* D. C. присутствуют три основания: сенеционин (**I**), сенецифиллин (**II**), ретросин (**III**), характерные вместе с риделлиином (**IV**) для растений сем. сложноцветных. Адамсом и Говиндачари (J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1956) было показано, что **I** с **II** и **III** с **IV** образуют трудноразде-

ляемые смеси (V) и (VI) соответственно. Дается метод разделения на колонке с измельченным стеклом пирекс, смоченным фосфатным буфером: для разделения V буфер с pH 4; для VI — с pH 6; вымывание ведут смесью CCl_4-$CHCl_3$ (3 : 2) и затем чистым $CHCl_3$ выделяют: I, т. пл. 245°, $[\alpha]_D$ — 56° (хлф.), R_f 0,58 (из бутанола-CH_3COOH); II, т. пл. 217°, $[\alpha]_D$ — 139° (хлф.), R_f 0,52 (из бутанола-CH_3COOH). На основании изучения ИК-спектров, хроматографии на бумаге и величин оптич. вращений, авторы считают, что алкалоид хирасифолин является смесью, состоящей из 55% I и 45% II, алкалоид птерофин — смесью из 35% I и 65% II. В. Р.

6931. Об алкалоидах *Rauwolfia*. Сообщение 3. Выделение иохимбина и серпентина из *Rauwolfia canescens* Linn. Идентификация раубазина с Ру-тетрагидросерпентином. Хак, Попелак, Шпинглер, Кайзер (Isolierung von Yohimbin und Serpentin aus *Rauwolfia canescens* Linn. Raubasin identisch mit Py-Tetrahydroserpentin. Haack E., Popelak A., Spingler H., Kaiser F.), Naturwissenschaften, 1954, 41, № 20, 479—480 (нем.)

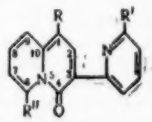
Из корней *Rauwolfia canescens* Linn: наряду с ранее выделенными раувольсцином и резерпином получены иохимбин и серпентин (I). При гидрировании I в присутствии Pt из PtO_2 при pH 10 получен Ру-тетрагидросерпентин, оказавшийся идентичным раубазину (II), ранее выделенному из *Rauwolfia serpentina* Benth. После окисления II $Pb(CH_3COO)_4$ получен I. Авторы дают исправленную брутто-формулу II — $C_{21}H_{24}O_3N_2$. При омылении II спирт. р-ром KOH получена к-та, т. пл. 252° (разл.), которая при метилировании CH_2N_2 превращается в II. После дегидрирования II с Se получен альстирин, ранее полученный из I при дегидрировании с Se. I стереоизомерен альстонину (РЖХим, 1955, 31738); II идентичен δ-иохимбину (Coutarel, Le Hir, Bull. Soc. chim, France, 1951, 909). Сообщение II см. РЖХим, 1955, 55232. Т. П.

6932. Распад по Гофману некоторых хинолизидиновых алкалоидов. Геллерт (The Hofmann degradation of some quinolizidine alcaloids. Gellert E.), Chemistry and Industry, 1955, № 31, 983—984 (англ.)

Под действием 20%-ного р-ра KOH иодметилат (—)-криптоплеурина превращается в рацемат (РЖХим, 1955, 46036). Для выяснения механизма этого превращения были исследованы 2 алкалоида, содержащие хинолизидиновую систему — тетрагидропальматин (I) и канадин (II). При действии на I CH_3J в ацетоне получены: α-иодметилат (III), т. пл. 248—251°, $[\alpha]_D^{22}$ —118° (*с* 0,41, CH_3OH), и β-иодметилат (IV), т. пл. 210—213°, $[\alpha]_D^{21}$ — 125° (*с* 0,55, CH_3OH). Под действием 20%-ного р-ра KOH III и IV переходят в один и тот же рацемич. иодметилат, т. пл. 251—254°, содержащей следы *дес*-основания. α-Иодметилат II (V) при тех же условиях изомеризуется более медленно, в заметной степени имеет место распад по Гофману. Различие в скоростях изомеризации и распада по Гофману между III, IV и V автор объясняет изменением электронной плотности при С-атоме соседнем с асимметрич., которое вызывается наличием различных заместителей. Механизм рецемизации заключается в разрыве связи С — N с образованием 10-членного цикла и последующей рециклизацией с образованием рацемата с более устойчивой конфигурацией. Л. Ф.

6933. Лупиновые алкалоиды. Часть XV. Некоторые производные 4-оксо-3,2′-пиридилпиридоколина. Клемо, Фокс, Рейпер (The lupin alkaloids. Part XV. Some derivatives of the 4-oxo-3-2′-pyridylpyridocoline system. Clemo G. R., Fox B. W., Raper R.), J. Chem. Soc., 1954, Aug., 2693—2701 (англ.)

Описано получение производных 4-оксо-3,2′-пиридилпиридоколина (I) и продуктов его восстановления. При нагревании с 2 н. HCl этилового эфира 4-оксо-3,2′-пиридилпироколин-1-карбоновой к-ты (II), полученного из этилового эфира 2-пиридилуксусной к-ты (III), отщепляется этоксикарбонильная группа с образованием I. При каталитич. восстановлении иодметилата I в присутствии скелетного Ni и диэтиламина расходуется 5 молей H_2 и образуется твердое в-во (IV), лишенное желтой окраски и флуоресценции, характерных для соединений ряда пиридоколина; УФ-спектр этого в-ва сходен со спектром 6-метил-2-пиридона; высказано предположение, что IV представляет собой 6, 7, 8, 9-тетрагидро-3,2′-N-метилпиперидил-4-оксопиридоколин. В качестве побочного продукта выделен октагидро-4-оксопиридоколин (V), дающий норлупинан при восстановлении $LiAlH_4$. Продолжительное гидрирование IV в присутствии PtO_2 приводит к октагидро-3,2′-N-метилпиперидил-4-оксопиридоколину (VI), дающему октагидро-3,2′-N-метилпиперидилпиридоколин (VII)



I R = R′ = R″ = H; II R = $COOC_2H_5$, R′ = R″ = H; XXII R = $COOC_2H_5$, R′ = R″ = CH_3; XXIV R = $COOC_2H_5$, R′ = CH_3, R″ = H; XXVI R = $COOC_2H_5$, R′ = H, R″ = CH_3; XXVII R = $COOC_2H_5$, R′ = CH = CHC_6H_5, R″ = H; XXVIII R = R″ = H, R′ = CH_3; XXIX R = R″ = H, R′ = CH = CHC_6H_5; XXX R = $COOC_2H_5$, R′ = COOH, R″ = H; XXXI R = $COOC_2H_5$, R′ = COH, R″ = H; XXXII R = $COOC_2H_5$, R′ = $CONH_2$, R″ = H; XXXV R = R′ = $COOC_2H_5$, R″ = H; XXXVI R = $COOC_2H_5$, R′ = CH_2OH, R″ = H.

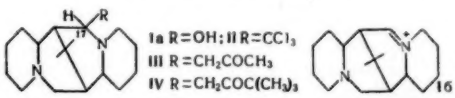
при восстановлении $LiAlH_4$. При гидрировании I в спирте с PtO_2 при 20° и 760 *мм* получено в-во $C_{14}H_{16}ON_2$ повидимому, 4-оксо-3,2′-пиперидилпиридоколин (VIII). Для осуществления синтеза 6-или 6′-замещ. соединений ряда II необходимо получить соответствующие 6-замещ. производные III. Р-цию 2-окси-6-метилпиридина с C_6H_5Li осуществить не удалось. Из 2-хлор-(IX) и 2-бром-(X)-6-метилпиридина получен 2-метокси-6-метилпиридин (XI), не дающий продукта конденсации с бензальдегидом; при последовательной обработке XI C_6H_5Li и твердой CO_2 получено белое твердое в-во (XII); сходство его УФ-спектра со спектром 2-пиридона и интенсивная р-ция Ван-дер-Моера дают основание считать XII оксипроизводным 1,6-диметил-2-пиридона; оно не идентично ни изомерной 2-метокси-6-метилпиридин-N-окиси (XIII), ни единственному известному до настоящего времени оксипроизводному 4-окси-1,6-диметил-2-пиридону (Arndt и др., Ber., 1936, 69, 2373). С фенолом X дает 2-фенокси-6-метилпиридин (XIV). Продукт р-ции 2-амино-6-метилпиридина (XV) с C_6H_5Li дает при обработке твердой CO_2 или этилкарбонатом 6-метил-2-пиридилуретан (XVI), при перегонке его происходит бурное разложение с образованием N,N -ди-(6-метил-2-пиридил)-мочевины (XVII). С анилином XVI образует N-(6-метил-2-пиридил)-N′-фенилмочевину (XVIII) которая с фенилгидразином (XIX) дает 4-(6-метил-2-пиридил)-1-фенилсемикарбазид (XX). Из 2,6-лутидина получен по методу Вудворда — Корифельда этиловый эфир 6-метил-2-пиридилуксусной к-ты (XXI) с выходом 40%, т. кип. 87—89°/0,2 *мм*; пикрат, т. пл. 105—106° (из сп.). Конденсация XXI с $HC(OC_2H_5)_3$ приводит к этиловому эфиру 6,6′-диметил-4-оксо-3,2′-пиридилпиридоколин-1-карбоновой к-ты (XXII), только одна CH_3-группа (6′) которого конденсируется с бензальдегидом. Конденсацией этилового эфира β-окси-α-2-пиридилакриловой к-ты (XXIII) с XXI получен эти-

ловый эфир 6′-метил-4-оксо-3,2′-пиридилпиридоколин-1-карбоновой к-ты (**XXIV**). Из этилового эфира β-окси-α-(6-метил-2-пиридил)-акриловой к-ты (**XXV**) получен этиловый эфир 6-метил-4-оксо-3,2′-пиридилпиридоколин-1-карбоновой к-ты (**XXVI**). **XXIV** дает с C_6H_5CHO этиловый эфир 4-оксо-3,2′-пиридил-6′-стирилпиридоколин-1-карбоновой к-ты (**XXVII**). Декарбоксилирование **XXIV** и **XXVII** приводит соответственно к (**XXVIII**) и (**XXIX**). При окислении **XXIV** образуется смесь этилового эфира 6′-карбокси-4-оксо-3,2′-пиридилпиридоколин-1-карбоновой к-ты (**XXX**) и соответствующего 6′-альдегида (**XXXI**). Из **XXX** получен 6′-амид (**XXXII**). Из 32 *г* **III**, 30 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ и 36 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получено 23 *г* **II**, т. кип. 250—260°/1 *мм*, т. пл. 126°. Восстановление **II** $LiAlH_4$ приводит к в-ву $C_{15}H_{16}O_2N_2$, т. пл. 140° (разл.). 10 *г* **II** кипятят с 30 *мл* 2 н. HCl 5 час., выход **I** 7,5 *г*, т. пл. 111—112° (из воды). Иодметилат **I** получают нагреванием в запаянной трубке (1 час, 100°) 13,5 *г* гидрата **I** с 10,8 *мл* CH_3J и 10 *мл* ацетона, т. пл. 253—254° (из ацетона). Гидрирование 15,2 *г* иодметилата **I** (150 *мл* CH_3OH, 10 *мл* диэтиламина, скелетный Ni (W_2), 170°/160 *ат*, 4,5 часа) приводит к **V**, выход 0,6 *г*, т. кип. 100—103°/2 *мм*, и **IV**, выход 6,5 *г*, т. кип. 178—182°/1 *мм*, т. пл. 67—68° (из петр. эф.); иодметилат **IV**, т. пл. 211—212° (из ацетона); стифнат, т. пл. 136—138° (из CH_3OH). Гидрированием 1 *г* **IV** (40 *мл* CH_3COOH, PtO_2, ~20°/7 *ат*, 30 час.) получен **VI**, выход 0,4 *г*, т. кип. 172—174°/0,1 *мм*. Из 0,3 *г* **VI** (0,2 *г* $LiAlH_4$) получен **VII**, т. кип. 114—116°/0,2 *мм*; иодметилат **VII**, т. пл. 258—260° (из этилацетата). Гидрирование **I** (2,5 *г* в 50 *мл* спирта + 1 капля конц. HCl, ~20°/760 *мм*, 36 час.) приводит к **VIII**, т. кип. 210—220°/2 *мм*, т. пл. 76—77° (из петр. эф.), пикрат, т. пл. 174—175°. 0,5 *г* иодметилата **VIII** (т. пл. 235° из ацетона), нагревают 30 мин. с 5 *мл* 30%-ного NaOH при 100° 30 мин.; получают 4-оксо-3-(1-метил-2-пиперидил)-пиридоколин, выход 0,05 *г*, т. кип. 160—170°/1 *мм*, т. пл. 89—90° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 195—196° (из CH_3OH). 10 *г* 2-окси-6-метилпиридина (Adams, Schrecker, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1188) нагревают с 20 *г* $POCl_3$ (150°, 18 час.), выход **IX** 9,3 *г*, т. кип. 75—80°/10 *мм*. **X** получен по методу, описанному ранее для 2-бромпиридина (Craig, J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 232), т. кип. 80—90°/10 *мм*; пикрат, т. пл. 163° (из CH_3OH), бромгидрат, т. пл. 168—170° (из ацетона). 8 *г* Na растворяют в 100 *мл* CH_3OH, выпаривают до сиропа, прибавляют 50 *г* **X**, нагревают в автоклаве (200°, 1 час), выход **XI** 34,3 *г*, т. кип. 156°/759 *мм*, n_D^{20} 1,5590; пикрат, т. пл. 132—133° (из сп.). Красное комплексное соединение, полученное при прибавлении **XI** к эфирному р-ру C_6H_5Li, выливают на твердую CO_2; бесцветный продукт обрабатывают спирт. р-ром HCl-газа; при сублимировании фракции т. кип. 125°/1 *мм* получают **XII**, т. пл. 161°. 4,75 *г* **XI** медленно прибавляют к охлажд. льдом H_2O_2; спустя 10 мин. прибавляют 5,7 *г* стертого в порошок фталевого ангидрида (размешивание, 0°, 30 мин.); выход хлоргидрата **XIII** 5,9 *г*, т. пл. 134° (из ацетона); из хлоргидрата с Ag_2O в CH_3OH выделена свободная N-окись, т. пл. 55—56° (из петр. эф.). **XIV** получен видоизмененным методом Реншоу-Конна (J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 297). 9 *г* 6-хлор-2-пиколина и 20 *г* фенола нагревают в запаянной трубке (180°, 14 час.), получают фракционированием **XIV**, выход 9 *г*, т. кип. 140°/15 *мм*, 242—245°/750 *мм*, n_D^{19} 1,5760 Р-ция Вудворда — Корнфельда приводит, вместо ожидаемого ацетата **XIV**, к маслу $C_{18}H_{16-18}ON_2$, т. кип. 190—195°/0,2 *мм*, пикрат, т. пл. 135—136° (из сп.), УФ-спектр которого почти совпадает со спектром 2-метил-6-феноксипиридина; высказано предположение, что это основание представляет собой *бис*-производное $C_6H_5O(C_5H_3N)CH_2(C_5H_3N)CH_3$. К р-ру 50 *г* Na в 750 *мл* жидкого NH_3, содержащего 0,3 *г* $Fe(NO_3)_3$, осторожно прибавляют р-р 200 *г* 2-метилпиридина в 300 *мл* ксилола (нагревание при размешивании, 135—140°, 5 час.), выход **XV** 138 *г*, т. кип. 100—105°/15 *мм*, т. пл. 40—41°. 20 *г* **XV** в 20 *мл* абс. эфира медленно прибавляют к 7,2 *г* $NaNH_2$ в 30 *мл* эфира (стояние 14 час.). Прибавив 200 *мл* эфира, кипятят 10 час.; 11 *г* этилкарбоната в 20 *мл* эфира прибавляют с такой скоростью, чтобы кипение не прерывалось и продолжают кипятить еще 30 мин. Охладив до 0°, подкисляют. Водн. слой подщелачивают бикарбонатом Na и извлекают эфиром, выход **XVI** 12,3 *г* т. кип. 115—117° (в вакууме), т. пл. 55—56° (из разб. сп.); пикрат, т. пл. 131° (из сп.). При нагревании до кипения 3,6 *г* **XVI** и 2,16 *г* **XV** (бурная р-ция) получено 4,8 *г* **XVII**, т. пл. 189—190° (из бал.). Кипячением 1 *г*, **XVI** с 0,6 *г* анилина получен **XVIII**, выход 1,25 *г*, т. пл. 186—187° (из бзл.). Эквивалентные кол-ва **XVII** и **XIX** кипятят в сухом C_5H_5N 16 час. и осаждают моногидрат **XX** 3 н. р-ром Na_2CO_3, т. пл. 162—163° (из разб. сп.). При кипячении **XVI** с **XIX** также образуется **XX**. Из 8 *г* **XXI**, 7,5 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ и 9,3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 3 часа) получено 4,63 *г* **XXII**, т. кип. 220—230°/0,2 *мм*, т. пл. 119—120° (из петр. эф.). 2 *г* **XXII**, 12 *мл* C_6H_5CHO и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 66 час., выход 6′-стирильного производного 0,4 *г*, т. пл. 193—194° (из ацетона). К р-ру 10,5 *г* **K** в смеси 37,7 *мл* абс. спирта и 100 *мл* эфира прибавляют 150 *мл* эфира, охлаждают льдом и приливают смесь 42 *г* **III** с 21 *г* $HCOOC_2H_5$ (выпавший осадок растворяется при взбалтывании; стояние 40 час.). Растворив осадок в воде, подкисляют водн. слой (красное конго; точно!), прибавляют K_2CO_3, извлекают $CHCl_3$, выход **XXIII** 38 *г*, т. пл. 99° (из петр. эф.). Тем же путем получен **XXV** (из **XXI**); кристаллизуется из петр. эфира в двух формах, иглы, т. пл. 59—60°, и призмы, т. пл. 67—68°. 10 *г* **XXIII**, 9,4 *г* **XXI**, 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1,5 часа. Отогнав р-ритель в вакууме, выливают остаток в р-р 32 *г* K_2CO_3 в 150 *мл* воды при 100°, выход **XXIV**, 14,8 *г*, т. пл. 142—143° (из $CHCl_3$). При кипячении 1 *г* **XXIV** с 10 *мл* 5 н. HCl (16 час.) и осаждении 20%-ным KOH выпадает 6′-метил-4-оксо-3,2′-пиридилпиридоколин, т. пл. 101—102° (из воды). Из 1 *г* **XXV**, 0,9 *г* **III** получено 1,4 *г* **XXVI**, т. пл. 139—140° (из петр. эф.). Из 3 *г* **XXIV**, 3 *мл* C_6H_5CHO, 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 80 час.) получено 1,8 *г* **XXVII**, т. пл. 174—175° (из ацетона). При кипячении **XXVII** с конц. HCl (18 час.) получен 4-оксо-3,2′-пиридил-6′-стирилпиридоколин, т. пл. 163—164° (из водн. сп.). 4,2 *г* **XXIV** (высушивание при 100°/15 *мм*, 1 час) и 3,4 *г* SeO_2 нагревают при 155—160° 15 мин. (бурная р-ция). По охлаждении остаток стирают с 100 *мл* 1 н. HCl, нагревают до кипения, фильтруют. К горячему фильтрату прибавляют 20%-ный р-р CH_3COONa, взвесь охлаждают до 80°, быстро фильтруют, выход **XXXI** 2,5 *г*, т. пл. 179—180° (из петр. эф.-бзл., 1 : 1); оксим, т. пл. 275—277° (из CH_3OH). При охлаждении маточного р-ра, оставшегося после отделения **XXXI**, выпадает **XXX**, выход 1,4 *г*; дигидрат, спекается при 120—125°, т. пл. 214—216° (из воды); диацетат, т. пл. 235—236° (разл.). Обработкой $SOCl_2$ (30 мин. кипячения) и затем NH_4OH из 0,45 *г* **XXX** получено 0,45 *г* **XXXII**, т. пл. 265—267° (из диоксана-воды, 3 : 2). К взвеси 1,1 *г* дигидрата **XXX** в 50 *мл* воды прибавляют по каплям 40%-ный NaOH до растворения; для удаления следов SeO_2 р-р вбалтывают (10 мин.) со скелетным Ni; к фильтрату прибавляют 0,1 *г* PtO_2 и гидрируют 3 часа при ~20°/760 *мм*. При подкислении фильтрата 3 н. HCl выпадает тригидрат 6,7,8,9-тетрагидро-4-оксо-3,2′-пиридилпиридоколин-1,6′-дикарбоновой к-ты (**XXXIII**), выход 0,9 *г*, т. пл. 247—249° (разл.; из воды). Р-р 1,5 *г* дигидрата **XXX** в 50 *мл* CH_3COOH и 30 *мл* воды обрабатывают скелетным Ni и гидрируют в присутствии 0,1 *г* PtO_2 (~20°/760 *мм*, 70 час.). В ре-

зультате восстановительной циклизации образуется 10,17-диоксоспартеин-15-карбоновая к-та (**XXXIV**), выход 1 *г*, т. кип. 200—210°/0,2 *мм*. При последовательном кипячении с $SOCl_2$ и спиртом из 2,7 *г* дигидрата **XXX** получен диэтиловый эфир 4-оксо-3,2′-пиридилпиридоколин-1,6′-дикарбоновой к-ты (**XXXV**), выход 2,5 *г*, т. пл. 146—147°. (из петр. эф.). Гидрирование 1 *г* **XXXV** в 25 *мл* лед. CH_3COOH при ~20°/7 *ат* в присутствии 0,2 *г* PtO_2 (после предварительной обработки скелетным Ni) приводит к этиловому эфиру **XXXIV**, выход 0,4 *г*, т. кип. 210—220°/0,2 *мм*. При гидрировании 0,9 *г* **XXXI** (~20°/760 *мм*) в лед. CH_3COOH получено 6′-оксиметильное производное (**XXXVI**) выход 0,9 *г*, т. пл. 166—167° (из сп.); при продолжительности гидрирования (50 час.) образуется 18-оксиметил-10,17-диоксоспартеин, выход 0,1 *г*, масло, т. кип. 210—220°/0,3 *мм*. Приведены спектроскопич. данные для **I**, **II**, **XIV**, **XXIV**, **XXX**, **XXXIII**. Часть XIV см. J. Chem. Soc., 1949, 663. Р. Т.

6934. 17-Оксиспартеин, его ацетон-, пинаколин- и хлороформпроизводные. Рынк, Грабовский (17-Hydroxylspartein, seine Aceton-, Pinakolin- und Chloroformverbindungen. Rink Melanie, Grabowski Kurt), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 11, 343—344 (нем.)

При действии на спартеин CrO_3 получают 17-оксиспартеин (**I**), т. пл. 72—74°, $[\alpha]_D^{20}$ — 98,0 (сп.), полоса в ИК-спектре 2,98 μ (ОН-группа). Моноперхлорат **I**, т. пл. 137—138°; диперхлорат **I**, т. пл. 230°; хлороплатинат, т. пл. 270—272°; пикрат, т. пл. 153—155°. Положение ОН-группы определяют окислением **I** в 17-оксоспартеин, т. пл. 85—87° $[\alpha]_D$ — 10,04°; тартрат, т. пл. 243°; пикрет, т. пл. 182°. Каталитич. гидрированием **I** в CH_3COOH получают *l*-спартеин. Вследствие близости CHOH-группы и атома азота **I** может реагировать в псевдокарбинольной форме (**Ia**) и в форме



Ia R=OH; II R=CCl$_3$
III R=CH$_2$COCH$_3$
IV R=CH$_2$COC(CH$_3$)$_3$

Iб

четвертичного аммониевого соединения (**Iб**). Свободное основание имеет псевдокарбинольную форму **Ia**; соли образует четвертичноаммониевая форма **Iб**, что подтверждается наличием в ИК-спектре диперхлората **I** полосы 5,96 μ (C = N-связь). **I** реагирует с $CHCl_3$, ацетоном и пинаколином и образует соответственно: 17-трихлорметилспартеин (**II**), т. пл. 127—131° (из сп.), $[\alpha]_D$ — 80,2° (хлф.). 17-(2′-оксо-*н*-пропил)-спартеин (**III**), $[\alpha]_D$ — 58,7° (сп.), полосы 5,84 μ (CO-группа) и 7,26 μ (CH_3-группа). Каталитич. гидрированием **III** переводят в 17-(2′-окси-*н*-пропил)-спартеин, $[\alpha]_D$ — 13,4° (сп.), диперхлорат, т. пл. 258° (разл.). 17-(2′-диметил-3′-оксо-*н*-бутил)-спартеин (**IV**), $[\alpha]_D$ — 67,9° (сп.); диперхлорат **IV**, т. пл. 222° (разл.); хлороплатинат, т. пл. 244° (разл.). Ю. М.

6935. Новейшие данные о пространственном строении тропановых алкалоидов. Фодор (Neuere Ergebnisse über die Raumstruktur der Tropanalkaloide. Fodor G.), Experientia, 1955, **11**, № 4, 129—140 (нем.; резюме англ.)

Обзор литературных данных (около 50 ссылок): об исследовании пространственного строения наиболее важных тропановых алкалоидов, о связи пространственного строения и физиологич. активности, биогенеза и стереохимии в этой группе. Л. Ш.

6936. Изучение алкалоидов. III. Выделение пилоцереина и ангалонидина из четырех видов кактусов. Дьерасси, Смит, Мэрфи, Мак-Дональд, Лемин, Фигдор, Эстрада (Alkaloid studies. III. Isolation of pilocereine and anhalonidine from four cactus species. Djerassi Carl, Smith C. R., Marfey S. P., McDonald R. N., Lemin A. J., Figdor S. K., Estrada H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 12, 3215—3217 (англ.)

Показано, что выделенные из *Pachycereus marginatus* (*P. m*) и описанные Рока (Anal. Inst. Biol. Mex, 1930, **1**, 204; 1931, **2**, 133; 1932, **3**, 19) алкалоиды: цереин, пахицереин и очотереннин не являлись индивидуальными в-вами. Из *P. m* выделен лишь алкалоид, идентичный пилоцереину $C_{30}H_{42}ON_2$ (**I**), из *Lophocereus schottii* (РЖХим, 1954, 41260). 8 *кг P. m.* извлекают кипящим спиртом, экстракт (283 *г*) очищают методом противоточного распределения между эфиром и 10%-ной HCl (к-та), из кислотного слоя выделяют основания р-ром NH_3, извлекают эфиром, удаляют фенолы 7%-ным р-ром KOH, выход смеси оснований (CO) 55,6 *г*. CO (10 *г*) хроматографируют на Al_2O_3, смесями петр. эфир-бензол (7 : 3—3 : 7) вымывают 1,11 *г* **I** (контроль по ИК-спектру, пик при 2,95 μ). Из фракций, вымытых затем C_6H_6, эфиром и ацетоном, и ацетилированных, получено 0,1 *г* аморфного триацетата $C_{30}H_{42}O_6N_2$; ИК-спектр его показал присутствие ацетилированных фенольного и спиртового гидроксилов и амидной группы. Аналогичным методом **I** выделен из 4,9 *кг Lophocereus australis* и 3,3 *кг L. gatesii*, выход соответственно 1,1 и 1,5 *г*. Из 9,27 *кг Lemaireocerus weberi* аналогично (спиртовой экстракт извлекают $CH_3OH + HCl$ — к-та; вымывание Al_2O_3 смесью $CHCl_3 + CH_3OH$, 99 : 1) получено 0,65 *г* ангалонидина; тритерпеновые сапонины, хар ктерные для других видов этого рода (РЖХим, 1954, 14563; 1955, 21303, 37391.). Сообщение II см. РЖХим, 1954, 41261. В. Н.

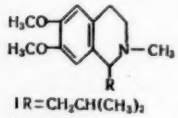
6937. Изучение алкалоидов. IV. Выделение резерпина, серпентина и аймалина из *Rauwolfia heterophylla* Roem. et Schult. Дьерасси, Горман, Нусбаум, Рейносо (Alkaloid studies. IV. The isolation of reserpine, serpentine and ajmaline from *Rauwolfia heterophylla* Roem. and Schult. Djerassi Carl, Gorman Marvin, Nussbaum A. L., Reynoso Jesus), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4463—4465 (англ.)

Алкалоиды резерпин, серпентин (**I**) и аймалин, присутствие которых уже отмечено в *Rauwolfia serpentina*, были выделены также из корней *R. heterophylla*, произрастающей в Мексике и Гватемале. Выделены и идентифицированы сахароза и γ-ситостерин. Выделение производилось в атмосфере N_2. Ранние указания на присутствие *l*-наркотина (РЖХим 1954, 41261) в этом растении не подтвердились; авторы считают их ошибочными. О выделении **I** из корней *R. heterophylla* сообщали уже и другие исследователи (РЖХим, 1954, 46528). Л. А.

6938. Изучение алкалоидов. V. Синтез 1-изопропил- и 1-изобутил-2-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина. Дьерасси, Бирбум, Марфи, Фигдор (Alkaloid studies. V. Synthesis of 1-isopropyl and 1-isobutyl-2-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline. Djerassi Carl, Beereboom J. J., Marfey S. P., Figdor S. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 484—485 (англ.)

Для сравнения с продуктами распада алкалоидов кактуса был синтезирован 1-изобутил- (**I**) и 1-изопропил-2-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (**II**). Взаимодействием 3,4-диметокси-1-(2-аминоэтил)-бензола (**III**) с хлорангидридом изовалериановой к-ты в C_6H_6 получают соответствующий амид (**IV**), выход 88%, т. пл. 64—65,5°. 20 *г* **IV** и 50 *г* P_2O_5 в 300 *мл* толуола кипятят 15 мин., добавляют еще 30 *г* P_2O_5

кипятят 1 час, разлагают водой и получают 1-изобутил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин, выход 17,0 *г*, т. кип. 136—139°/1,2 *мм*, n_D^{25} 1,5536; иодметилат (V), выход 96%, т. пл. 202—204° (из CH_3OH-эф.). 12,2 *г* V и 7 *г* $NaBH_4$ в 400 *мл* CH_3OH кипятят 1 час, упаривают почти досуха, подкисляют 10%-ной HCl, извлекают эфиром и получают I, выход 88%, т. кип. 137—138°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,5283, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 285 *мμ* (lg ε 3,59), $\lambda_{мин}$ 254 *мμ* (lg ε 2,75); стифнат, т. пл. 212—214° (из сп.); пикрат, т. пл. 185—187°. II, т. кип. 128—129°/1 *мм*. n_D^{25} 1,5357, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 285 *мμ* (lg ε 3,60), $\lambda_{мин}$ 254 *мμ* (lg ε 2,77), синтезирован аналогично; из III и хлорангидрида изомасляной к-ты получают амид, т. пл. 102,5—103,5°, который циклизуют в 1-изопропил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин, т. кип. 128—129°/1,2 *мм*, n_D^{25} 1,5606; иодметилат, т. пл. 200—202°. Пикрат II, т. пл. 155,5—157° (из CH_3OH). При окислении I $KMnO_4$ получен N-метилимид 3,4-диметоксифталевой к-ты (VI), т. пл. 269—270°. При этерификации VI CH_2N_2 получен диметиловый эфир, т. пл. 88—89° (из эф.), идентичный с описанным ранее. Л. А.



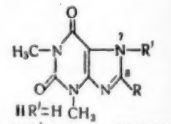
I R=$CH_2CH(CH_3)_2$
II R=$CH(CH_3)_2$

6939. Гидраты N-метилкоклаурина. Кидд, Уокер, Хейнс, Уотерс (Hydrates on N-methylcoclaurine. Kidd D. A., Walker James, Haynes C. G., Waters W. A.), Chemistry and Industry, 1955, № 26, 748—749 (англ.)

Изучались гидраты оптически активного и рацемич. N-метилкоклаурина (1,2,3,4-тетрагидро-7-окси-1,4-оксибензил-6-метокси-N-метилизохинолина). При трехлетнем хранении полугидрат (+)-N-метилкоклаурина, т. пл. 137—138,5° или 138—139,5°, $[\alpha]_D^{16}$ +88,51° или 87,33° (в хлф.), полученный расщеплением изотетрандрина и тетрандрина Na в жидком NH_3, теряет воду и превращается в безводн. форму с т. пл. 176—177°, $[\alpha]_D^{30}$ +62,8° (в хлф.) [(—)-N-метилкоклаурин, т. пл 176—177°, $[\alpha]_D^{23}$ —67° (РЖХим, 1955, 5714). В результате метилирования природного (±)-коклаурина CH_2O и HCOOH получается не полугидрат, как сообщалось ранее (см. ссылку выше), а моногидрат (±)-N-метилкоклаурина $C_{18}H_{21}O_3N \cdot H_2O$, т. пл. 121° (разл.), который при нагревании выше 120° или при 100° над P_2O_5 в вакууме превращается в полугидрат, т. пл. 159—161 (из ацетона). Н. Ш.

6940. Производные теофиллина. II. 8-аралкилтеофиллины и родственные им соединения. Хейгер, Кранц, Хармон, Берджисон (Theophylline derivatives. II. 8-aralkyltheophyllines and related compounds. Hager George P., Krantz John C. Jr, Harmon John B., Burgison Raymond M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 3, 152—155 (англ.)

С целью изыскания препаратов, снижающих кровяное давление (см. сообщение I РЖХим, 1953, 4668), синтезирована группа производных теофиллина, сходных по строению с 8-бензилтеофиллином (I). Изучение соединений строения II с полярными группами в положении 8 показало зависимость вазомоторной активности (ВА) от характера этих групп: электроноакцепторные группы (напр. $—CH_2C_6H_4SO_3H$-*n*) сказываются отрицательно на активности препарата, тогда как электронодонорные группы или не отражаются на активности ($—CH_2C_6H_4NHCOCH_3$-*n*) или повышают ее ($—CH_2C_6H_4NH_2$-*n*) по сравнению с I. Значительно слабее, чем I, действуют 8-фенил-, 8-стирил-, 8-(2-фенилэтил)- и 8-феноксиметилпроизводные теофиллина (II, R = C_6H_5, $CH=CHC_6H_5$, $CH_2CH_2C_6H_5$, $CH_2OC_6H_5$), 8-циклогексилметилтеофиллин (II R = $CH_2C_6H_{11}$), а также производные теофиллина, содержащие в положении 8 остатки, сходные с бензильным по электронной структуре (II, R = $CH_2CH=CH_2$, $CH(C_6H_5)_2$, $CH_2CH=CHC_6H_5$, $CH_2C_{10}H_7$-α), обладают высокой ВА. Эти данные, а также низкая ВА, обнаруженная у 8-бензилкофеина (III, R = CH_3) и 8-бензилтеофиллин-7-уксусной к-ты (III, R = CH_2COOH), дают основание предполагать, что биологич. действие изученных соединений определяется влиянием заместителя в положении 8 на способность молекулы II к диссоциации H в положении 7 или на р-циях образовавшегося в результате диссоциации аннона. II получают сплавлением смеси 1,3-диметил-4,5-диаминоурацила (IV) с 1—1,25 моля соответствующей к-ты при 120—200° (1—4 часа); образовавшиеся амиды подвергают циклизации путем нагревания с 5-10%-ным р-ром щелочи или с $POCl_3$. 8-Бензилкофеин образуется при метилировании I, выход 93%, т. пл. 158—159°, 8-Бензилтеофиллинуксусную-7 к-ту получают из смеси 10 *г* I и 4 *г* $ClCH_2COOH$ в 100 *мл* воды после нейтр-ции 45 *мл* 2 н. NaOH и кипячения (3 часа); избыток I осаждают CO_2. Фильтрат подкисляют HCl (к-той), выход 28%, т. пл. 222,5—223° (из сп.). Нагреванием смеси 17 *г* IV и 22 *г* $(C_6H_5)_2CHCOOH$ при 120—125° (2 часа) получают 1,3-диметил-6-амино-5-дифенилацетиламиноурацил (V), который очищают переосаждением из CH_3COOH водой, выход 78%, т. пл. 285—286°. 27 *г* V кипятят в 250 *мл* $POCl_3$ 4 часа, 8-бензилгидрилтеофиллин выделяют из щел. р-ра осаждением CO_2, выход 43%, т. пл. 282,5—283°. 8-Фенилтеофиллин синтезируют путем встряхивания холодного р-ра 5 *г* IV в 100 *мл* 10%-ного р-ра NaOH с 4,85 *г* C_6H_5COCl, нагревают до растворения выделившегося осадка и осаждают CO_2; выход 40%, т. пл. выше 360° (из лед. CH_3COOH). Возгоняется при 250°. 8-Стирилтеофиллин получают путем нагревания смеси 17 *г* IV с 15 *г* коричной к-ты (120°, 2 часа) и кипячения амида с 250 *мл* $POCl_3$ (5 час.), выход 18%, т. пл. > 360°. Получены также следующие II (перечисляются R, выход в % и т. пл. в °C): 4-сульфобензил, 14, > 360; 4-ацетаминобензил, 53, 294—300 (разл.); 4-аминобензил, 40, 297—298 (разл.); циклогексилметил, 44, 234,8—235; 1-нафтилметил, 41, 303—306 (разл.); аллил, 29, 273—273,5° (возгоняется при 215°); 2-фенилэтил, 60, 259—260; феноксиметил, 41, 224—225; циннамил, 65, 242,5—243,5; 4-хлорбензил, 17, 295—297 (разл.); 4-бромбензил, 40, 292; бензил, 80, 289—290. Е. Г.



II R^1=H CH_3
III R^1=CH_3 или CH_2COOH

6941. Производные теофиллина. III. 8-(9-флуоренил)-теофиллин и родственные соединения. Хейгер, Ихнёвский, Мисек (Theophylline derivatives. III. 8-(9-fluorenyl)-theophylline and related compounds. Hager George P., Ichniowski Casimir T., Misek Bernard), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 3, 156—158 (англ.)

Продолжая изучение замещ. теофиллина (I) с замещающей группой в положении 8, авторы получили 8-(2-тенил)-тесфаллин (II) и 8-(3-тенил)-теофиллин (III) для сравнения с 8-бензилтеофиллином (IV) и 8-(9-флуоренил)-теофиллин (V) для сравнения с 8-бензгидрилтеофиллином (VI). При сравнении фармакодинамич. эффектов указанных соединений было найдено, что II,

III, IV и VI обладают сходным сосудосуживающим действием, но IV и VI несколько активнее Активность V выражена сильнее и качественно отличается от активности других членов этого ряда. Были также получены 2-(9-флуоренил)-2-имидазолин (VII) и 2-(9-флуоренилиденметил)-2-имидазолин (VIII), которые также обладают сосудосуживающими свойствами. 0,035 моля 2-тиенилуксусной к-ты и 0,028 моля 1,3-диметил-5,6-диаминоурацила (IX) нагревают при 120° 50 мин., продукт растворяют в 10%-ном NaOH, насыщают CO_2, выпадает II, выход 66%, т. пл. 268—270° (из сп. или из сп.-CH_3COOH). Аналогично получают III, выход 60%, т. пл. 277—278° (разл.). Р-р 0,129 моля 9-формилфлуорена, 0,129 моля IX в абс. спирте кипятят до выпадения осадка, добавляют р-р 0,258 моля $FeCl_3$ в абс. спирте и кипятят до перехода осадка в р-р, отгоняют спирт, смешивают с водой и выпавший V растворяют в 2%-ном NaOH и насыщают CO_2, получают V, выход 20%, т. пл. 273—274° (разл., из $C_6H_5CH_3$). 0,02 моля 9-цианфлуорена и 0,02 моля *п*-толуолсульфоната этилендиамина нагревают при 190—200° (1 час), растворяют в горячей разб. HCl, подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH, выпадает VII, выход 90%, т. пл. 178.5—180° (из бзн.), хлоргидрат, т. пл. 234—235° (разл., из сп.-эф.). 0,072 моля этилового эфира дибензфульвенкарбоновой к-ты и 34 *г* этилендиамина нагревают в сосуде, рассчитанном на давление (36 час. на паровой бане), после отгонки избытка этилендиамина и кристаллизации из спирта получают VIII, выход 50%, т. пл. 224—225°, хлоргидрат, т. пл. 207—210° (разл.)

О. Т.

6942. Бифункциональные теофиллиновые производные и соответствующие имидазолины. Хейгер, Кайзер (Bifunctional theophylline derivatives and corresponding imidazolines. Hager George P., Kaiser Carl), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 3, 148—151 (англ.)

Синтезированы бифункциональные аналоги присколина (2-бензилимидазолина) (I) и 8-бензилтеофиллина. Найдено, что многие из них снижают кровяное давление, но только в дозах, вызывающих задержку дыхания. Изучена спазмолитич. активность препаратов. Смесь 0,02 моля 1,3-*бис*-(4-цианометилфенокси)-пропана (II) и 0,035 моля *п*-толуолсульфоната этилендиамина нагревают I час при 210°. Смесь растворяют в воде, подщелачивают NaOH, экстрагируют $CHCl_3$ и выделяют 1,3-*бис*-[4-(2-метилен-2-имидазолин)-феноксил]-пропан (III), выход 76%, т. пл. 198—200° (разл. из сп.), дихлоргидрат, т. пл. 248—250° (разл.). Аналогично из соответствующих цианметильных производных получают 1,5-*бис*-[4-(2-метилен-2-имидазолин)-феноксипентан (IV), выход 80%, т. пл. 164—165° (разл.), дихлоргидрат, т. пл. 209—210.5°, 4,4′-*бис*-(2-метилен-2-имидазолин)-дибензил (V), выход 94%, т. пл. 193—200° (разл.), дихлоргидрат, т. пл. > 300° (разл.), и 1,5-*бис*-(2-метилен-2-имидазолин)-нафталин (VI), выход 97%, т. пл. 247—248° (разл.); 1,3-*бис*-(4-карбоксиметилфенокси)-пропан получают кипячением II с 20%-ным р-ром KOH в этиленгликоле, выход 70%, т. пл. 216—218°. Аналогично получен 1,5-*бис*-(4-карбоксиметилфенокси)-пентан, выход 70%, т. пл. 184—185°. Смесь 0,07 моля 4,4′*бис*-(карбоксиметил)-дифенилового эфира и 0,14 моля 1,3-диметил-5,6-диаминоурацила (VII) нагревают 2 часа при 190°, застывшую массу растворяют в 1%-ном р-ре NaOH и пропусканием CO_2 осаждают 4,4′-*бис*-(8-метилентеофиллин)-дифениловый эфир, т. пл. > 300°. Аналогично получают 1,3-*бис*-[4-(8-метилентеофиллин)-феноксил]-пропан, выход 10%, т. пл. > 300° и 1,5-*бис*-[4-(8-метилентеофиллин)-феноксил]-пентан (VIII), выход 19%, т. пл. > 300°. В этом случае можно было отделить нерастворимую в воде ди-Na-соль VIII от растворимой соли 4-[4-(8-метилентеофиллин)-феноксипентаметиленокси]-фенилуксусной к-ты из которой действием CH_3COOH выделена к-та, т. пл. ~ 245° (разл., из лед. CH_3COOH). Описан новый метод получения 8-замещ. теофиллинов: смесь 0,05 моля фенилуксусной к-ты, 0,05 моля VII и 100 *мл* $POCl_3$ нагревают 30 мин. после удаления избытка $POCl_3$ в вакууме, прибавляют 20 *мл* воды, осадок 8-бензилтеофиллина растворяют в р-ре NaOH и вновь выделяют пропусканием CO_2, выход 40%, т. пл. 291° (из 70%-ной CH_3COOH). Аналогично из бензойной к-ты получают 8-фенилтеофиллин, выход 39%, т. пл. > 300°. Препараты III, IV, V, VI в дозе 10 *мг/кг* вызывают у анестезированной собаки дыхательный паралич. IV, V, VI в дозе 1 *мг/кг* снижают кровяное давление на 35%. III в этих дозах не изменяет ни дыхания, ни кровяного давления. При исследовании на изолированном срезе кишки морской свинки найдено, что IV и V обладают спазмогенными, а III и VI спазмолитич. свойствами.

М. Г.

6943. Производные тиопегана. Часть V. Бариана, Дхатт, Сачдев, Нарант (Thiopegan derivatives. Part V. Bariana D. S., Dhatt M. S., Sachdev H. S., Narang K. S.), J. Indian. Chem. Soc., 1954, **31**, № 11, 848—852 (англ.)

Исследовался механизм р-ции образования производных тиопегана. 2-карбэтоксифенилтиомочевина (I) конденсируется с $ClCH_2COOH$ (II) с образованием хлоргидрата этилантранилата (III). При взаимодействии I с арилбромметилкетонами $RCOCH_2$ (IV), R = C_6H_5, *п*-$CH_3C_6H_4$ и *п*-ClC_6H_4 образуются соответствующие ω-тиоцианкетоны $N \equiv CS - CH_2COR$ (V); при R = C_6H_5 и *п*-ClC_6H_4 выделен также этилантранилат (VI). Предполагают, что при взаимодействии I с IV сначала образуется промежуточный продукт $C_2H_5OCOC_6H_4NH$-$C(NH)SCH_2COR$, который находится в равновесии с III и V и может циклизоваться, давая изомерные производные 10, 11- тиопегана и 9,10-тиопегана. При конденсации III с V (R = C_6H_5 или *п*-Cl — C_6H_4) получены те же производные тиопегана, которые образуются из I и IV (R = C_6H_5 или *п*-Cl C_6H_4). VI не реагирует с V. Разработан метод синтеза 2-окси-4-фенилтиазола (VII); он не реагирует ни с III, ни с VI. Смесь 5,5 *г* II, 10 *г* I и 50 *мл* спирта кипятят 8 час., р-ритель отгоняют, в остатке 10,5 *г* III. 3,5 *г* I, 3,2 *г* IV (R = C_6H_5) и 25 *мл* спирта нагревают до 40°, через 4 часа (~20°) разбавляют 30 *мл* воды (0°), выделяют 1.5 *г* V (R = C_6H_5); водн. слой разбавляют, подщелачивают $NaHCO_3$, извлекают эфиром и осаждают сухим HCl (газ) 0,5 *г* III. Насыщ. спирт. р-р 2.1 *г* IV (R = *п*-CH_3—C_6H_4) при 40° прибавляют к такому же р-ру 2,2 *г* I (3 часа, ~20°), отделяют V (R = *п*-$CH_3C_6H_4$), выход 1,2 *г*, т. пл. 106—107° (из разб. сп.); этот же продукт получен из 1,2 моля KSCN (насыщ. водн. р-р) и 1 моля IV (R = *п*-$CH_3C_6H_4$, насыщ. спирт. р-р), выход 70%. Как описано выше, из I и 2,2 *г* IV (R = *п*-Cl — C_6H_4) получают V (R = *п*-Cl — C_6H_4), выход 1,3 *г*, и III. Смесь 5 *г* III, 4,5 *г* V (R = C_6H_5) и 50 *мл* спирта кипятят 6 час., получают 4 *г* того же производного тиопегана, т. пл. 253—254°, что и при р-ции I с IV (R = C_6H_5). Из 1,84 *г* III, 1,95 *г* V (R = *п*-Cl—C_6H_4) и 40 *мл* спирта получено 1,1 *г* того же производного тиопегана, т. пл. 268° (из разб. сп.), что и при взаимодействии I с IV (R = *п*-Cl — C_6H_4). 5 *г* V (R = C_6H_5) нагревают с 11 *мл* CH_3COOH + 1 *мл* воды + 0,5 *мл* H_2SO_4 (1 час, 100°), разбавляют водой, отделяют VII. Часть IV, см. *РЖХим*, 1955, 49052.

Е. К.

6944. Раумиторин и середин, два новых алкалоида, выделенные из корней *Rauwolfia vomitoria* Afz. Пуассон, Ле-Ир, Гутарель, Жано (La raumitorine et la sérédine, deux nouveaux alcaloides, isolés des racines de *Rauwolfia vomitoria* Afz. Poisson Jacques, Le Hir Alain, Goutarel

XUM

Robert, Janot Maurice-Marie), C. r. Acad. sci., 1954, 239, № 3, 302—304 (франц.)

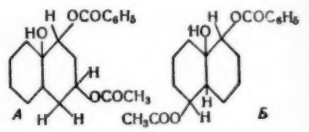
Из фракции слабых оснований, растворимых в бензоле, методом хроматографии на Al_2O_3 получены два новых алкалоида: раумиторин $C_{22}H_{28}O_4N_2$ (I) и серидин $C_{23}H_{30}O_5N_2$ (II). Раумиторин вымывается бензолом, серидин — ацетоном после промывки колонки бензол-ацетоном (9 : 1). I, т. пл. 138° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ +60° (*с* 0,54; хлф.), содержит две OCH_3-группы, плохо растворим в метаноле и этаноле, хорошо растворим в ацетоне, эфире и хлороформе. УФ-спектр 280 *мμ* (отвечает индолу) и 250 *мμ* (характерен для связи R — OOC — C = = C — OR'). ИК-спектр: полоса в области 3 μ (OH или NH); 5,89 μ и 6,17 μ (R — OOC — C = C — OR'-группа). II, т. пл. 291° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ −1±1° (*с* 0,43; хлф.), возгоняется при 250°, содержит три OCH_3-группы. Слабо растворим в метаноле, этаноле, а также ацетоне и $CHCl_3$. УФ-спектр (приведена кривая) близок спектрам 6-метоксиндола и метилрезерпата; в ИК-спектре полосы OH- или NH-групп и сложного эфира. Предполагается, что биогенез этих алкалоидов связан с конденсацией триптофана и диоксифенилаланина. Г. И.

6945. *Mucuna Pruriens*, **D. C. Часть IV. Алкалоиды и их производные. Маджумдар, Пол** (The *Mucuna Pruriens*, D. C., Part IV. Alkaloidal constituents and their derivatives. Majumdar D. N., Paul G. B.), Indian Pharmacist, 1954, **10**, № 3, 79—84 (англ.)

Из *Mucuna Pruriens* выделены 4 новых алкалоида: мукуадин (I), мукуадинин (II), мукуадинивин (III) и пруриенидин (IV) и выделенные раньше никотин и пруриенин (V). IV изменяет кровяное давление. Извлечение суммы алкалоидов: 100 *г* измельченного растения перколируют спиртом, после отгонки р-рителя к сиропу прибавляют 100 *мл* 4%-ной H_2SO_4, отфильтровывают от смолы, из фильтрата осаждают алкалоиды реактивом Драгендорфа, осадок (VI) разлагают избытком 10%-ной взвеси Ag_2CO_3 в абс. спирте, фильтрат выпаривают досуха при 110°, выход 0,53%. При обработке 11 *кг* растения этим способом VI был разделен на растворимую и нерастворимую в ацетоне части (метод Маджумдара). Вторая часть не содержит алкалоидов. Ацетоновый р-р взбалтывали с Ag_2CO_3; основания из фильтрата — фракция а; осадок извлечен последовательно ацетоном, спиртом и водой, после выпаривания в вакууме получены соответственно фракции б, в, г. Из а и б обработкой петр. эфиром выделено 25 *мл* оснований, т. кип. 260—270°. Перегонкой в вакууме получены: I, выход 3 *мл*, т. кип. 72—75°/20—15 *мм*, 239—240°/760 *мм*; n_D^{30} 1,446, $[\alpha]_D^{30}$ +2,5° (*с* 0,239; сп.); пикрат, т. пл. 110—111° (из абс. сп.); II $C_{12}H_{16}O_2N_2$, выход 12 *мл*, т. кип. 172—175°/20—15 *мм*, т. заст. 5—7°; n_D^{20} 1,459, $[\alpha]_D^{30}$ + 3,1° (*с* 0,19; сп.); пикрат, т. пл. 114—115°. Из в обработкой $CHCl_3$ выделена бурая жидкость, при многократном растворении в абс. спирте и осаждении избытком ацетона получен III, не плавится до 300°; пикрат, т. пл. 106—107°. Из г обработкой спиртом получен V, т. пл. 209—210° (разл.); сульфат, т. пл. 197—198° (из спирт. р-ра H_2SO_4); пикрат т. пл. 275—276° (из спирт. р ра пикриновой к-ты.); хлораурат, т. пл. 197—198° (из кислого сп.). Из нерастворимой в спирте части г получен IV, $C_6H_{12}O_3N_3$, т. пл. 287—288° (разл.); сульфат, т. пл. 175—177° (разл.; из 2%-ной H_2SO_4); хлоргидрат, т. пл. 282—283° (из 2%-ного р-ра HCl); пикрат, т. пл. 269—270° (разл., из водн. р-ра пикриновой к-ты). При перегонке IV с натронной известью — запах NH_3 и C_5H_5N (пиридиновое кольцо и NH или CN-группы). Часть III см. РЖХим, 1955, 7560. К. У.

6946. О строении алкалоида дельфинина. Сообщение III. Шнейдер (Zur Konstitution des Alkaloids Delphinin. III. Mitteilung. Schneider Woldemar), Liebigs Ann. Chem., 1954, **590**, № 2, 155—172 (нем.)

Продолжено исследование строения дельфинина (I) (см. Сообщение II, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges., 1950, **283**, 86; 281). Установлено, что О-ацетилоксодельфинина (II) может быть получен двумя путями: I $\xrightarrow{KMnO_4}$ оксодельфинин (III) $\xrightarrow{CH_3COCl}$ II и I $\xrightarrow{CH_3COCl}$ О-ацетилдельфинин (IV) — $\xrightarrow{KMnO_4}$ II. Триацетилоксодельфонин (V) получается по схемам: I $\xrightarrow{OH^-}$ дельфонин (VI) $\xrightarrow{CH_3COCl}$ триацетилдельфонин (VII) $\xrightarrow{KMnO_4}$ V и I $\xrightarrow{KMnO_4}$ III $\xrightarrow{OH^-}$ оксодельфонин (VIII) $\xrightarrow{CH_3COCl}$ V. Авторами сделан вывод, что OH-группы в этих р-циях не затрагиваются окислением $KMnO_4$.



Предполагается, что вероятное взаимное расположение свободного и этерифицированных OH-групп в I можно представить одной из двух частичных ф-л (*А* и *Б*) с предпочтением ф-ле *А*. При образовании III происходит окисление $-CH_2-N(CH_3)-$ до $-CO-NH-$ с отщеплением CH_2O. Это находит подтверждение при сравнении ИК-спектра III (полосы 5,78 μ — эфирный карбонил и 5,98 μ — CO в шестичленном циклич. лактаме) со спектрами α-пиперидона и бензоилпиперидина (приведены кривые). Ф-ла II изменена на $C_{32}H_{41}O_{10}N$ или $C_{18}H_{19}$ (NH·CO) $(OCOC_6H_5)$ $(OCOCH_3)$ $(OH)(OCH_3)_4$. Попытки расщепления лактамной группы при омылении III водой и минер. к-тами в запаянной трубке (до 150°) и KOH в амиловом спирте, привели к образованию VIII. Окислением VI получен желтоватый смолистый продукт, после хроматографии на Al_2O_3 — аморфное в-во, в ИК-спектре полосы 6,07 μ (CO-лактама) и 5,78 μ (эф. карбонил). При взаимодействии III и VIII с C_2H_5MgBr получены этилдегидронордельфинин (IX) и этилдегидронордельфонин (X). Омыление IX дает X. При взаимодействии III с $LiAlH_4$ омыляются О-ацильные группы, CO-группа лактама восстанавливается до CH_2-группы, получается нордельфонин (XI), который с CH_3J образует VI. 5 *г* аморфного I обработали 3 *г* винной к-ты в 500 *мл* воды, профильтровали, очистили углем, экстрагировали смесью эфир-петр. эфир, подщелочили $NaHCO_3$ и извлекли эфиром; экстракт упарили и извлекли разб. H_2SO_4, обработали $CHCl_3$, добавили $NaHCO_3$. Выпавшее основание извлекли эфиром, полученное масло растворили в абс. спирте, откуда получили кристаллич. I, выход 1,2 *г*. 1,2 *г* III нагревали 15—20 мин. при 245°, получили пирооксодельфинин (XII), выход 650 *мг*, т. пл. 248—251° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ +169° (*с* 0,68; CH_3OH). 900 *мг* XII, 25 *мл* CH_3OH, 4,5 *мл* 10%-ного NaOH, 1,5 часа кипения, получили пирооксодельфонин (XIII), выход 485 *мг*, т. пл. 123—126° (сублимат). 200 *мг* XIII гидрировали в лед. CH_3COOH с 50 *мг* PtO_2, получена некристаллизующаяся смола — дигидропирооксодельфонин (XIV). 150 *г* XIV в 4 *мл* лед. CH_3COOH и 0,5 *мл* воды окислили 0,5 *мл* смеси Килиани при ~20°, получили дигидрокетокислоту $C_{23}H_{34}O_8N$, выход 85 *мг*, т. пл. 134—136° (из воды), $[\alpha]_D^{20}$ +3,2° (*с* 0,75; 50%-ный сп.). 1,5 *г* I, 30 *мл* CH_3COCl, ~20°, 21 день, получили IV, выход 1,1 *г*, т. пл. 152° (из лед. CH_3COOH). 1 *г* IV в 100 *мл* ацетона и 1 *мл* лед. CH_3COOH окислили 0,6 *г* $KMnO_4$,

получили II, выход 635 *мг*, т. пл. 139—141° (из лед. CH_3COOH). 500 *мг* III ацетилировали 10 *мл* CH_3COCl, получили II, выход 305 *мг*. 130 *мг* VIII ацетилировали 5 *мл* CH_3COCl, получили V, выход 85 *мг*, т. пл. 72° (из лед. CH_3COOH); этот же продукт получен окислением 700 *мг* VII, выход 335 *мг*. 5 *г* I в 500 *мл* ацетона и 5 *мл* лед. CH_3COOH окисляли 3 *г* $KMnO_4$, через 12 час. добавили 1,2 *г* $KMnO_4$ при 40°, выдержали еще 12 час. при 20°, получили III, выход 1,9 *г*. 0,4 *г* VI окислили как I, получили VIII, выход 229,5 *мг*, т. пл. 83—85°. 0,5 *г* III в 50 *мл* эфира обработали р-ром 0,35 *г* C_2H_5MgBr в эфире, получили IX, $C_{34}H_{45}O_9N$, выход 402 *мг*, т. пл. 197—201°. Из 0,45 *г* VIII получено 315 *мг* X, $C_{25}H_{39}O_7N$, т. пл. 96°. Гидрированием 100 *мг* IX в 0,2 *мл* лед. CH_3COOH с PtO_2 получили этилгексагидронордельфинин, выход 89 *мг*, т. кип. 121°/0,6 *мм*. При гидрировании 170 *мг* X получили этилнордельфонин, выход 134 *мг* т. кип. 96°/0,7 *мм*. 1 *г* III, р-р 1,85 *г* C_6H_5MgBr в эфире, после хроматографирования на Al_2O_3 получили бесцветное в-во $C_{23}H_{31}O_8N$, т. пл. 218,5—219°. 150 *мг* III, 110 *мл* тетрагидрофурана, 1 *г* $LiAlH_4$ в атмосфере N_2, 2,5 часа кипения, получили XI $C_{23}H_{37}O_7N$, выход 108 *мг* т. пл. 230°. Л. Ш.

6947. Химическое исследование *Oldenlandia biflora* Roxb., Часть II. Алкалоиды. Чаухан, Тевари (Chemical examination of *Oldenlandia biflora*, Roxb. Part II. The alkaloids. Chauhan R. N. S., Tewari J. D.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 10, 741—745 (англ.)

Изучены алкалоиды бифлорин (I) и бифлорон (II) (см. часть I, J. Ind. Chem. Soc., 1952, 29, 386). I окисляется кислородом воздуха или H_2O_2 в II, который восстанавливается в I Sn или Zn с HCl (к-той). I и II содержат по третичному N-атому, по одной OCH_3 и по три—OH-группы. При ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa) получены триацетаты из I с т. пл. 149° и из II с т. пл. 118°. При омылении триацетатов I и II кипячением со спирт. р-ром KOH получены к-ты: соответственно $C_{11}H_{13}O_3N$, т. пл. 318° и $C_{11}H_{11}O_3N$, т. пл. 208°. I образует продукты присоединения $(C_{17}H_{17}O_4N)_2PtCl_6$, $(C_{17}H_{17}O_4N)_2SnCl_2$, т. пл. выше 310° и $(C_{17}H_{17}O_4N)_2ZnCl_2$, т. пл. 283°. В. Ш.

6948. Хонеморфин—главный алкалоид коры корней *Chonemorpha macrophylla* G. Don. Часть II. Щелочной гидролиз хонеморфина. Дас, Пиллай (Chonemorphine, the chief alkaloid in the root bark of *Chonemorpha macrophylla* G. Don: Part II — Alkaline hydrolysis of chonemorphine. Das K. G., Pillay P. P.), J. Scient and Industr. Res., 1954, **B13**, № 10, 701—703 (англ.)

Показано, что хонеморфин (I), являющийся четвертичным основанием, количественно распадается при кипячении с 5%-ным водн. (5 час.) или с 5%-ным спирт. (2 часа) р-рами KOH на CH_3OH и третичное основание—норхонеморфин (II) $C_{10}H_{19}O_2$, т. пл. 141—142° (из петр. эф.), $[\alpha]_D^{30}$ +51,7° (*с* 8,8; хлф.), хлоргидрат, т. пл. 388—390° (из воды), иодгидрат, т. пл. 280—281°; сульфат, т. пл. 340—342°, хлораурат, т. пл. 242—243°, аморфная N-окись, т. пл. 230—235° (из сп.). При действии 0,39 *г* CH_3J в 5 *мл* петр. эфира на 0,5 *г* II при 20°, ~12 час. получен иодметилат, т. пл. 312° (из водн. сп.), оказавшийся идентичным иодиду I, отсюда переход I → II может быть изображен как $C_{10}H_{19}O_2N(CH_3)(OH) \rightarrow C_{10}H_{19}O_2N + CH_3OH$. II не расщепляется при кипячении с конц. HCl и 40%-ным спирт. р-ром KOH и не дает N-нитрозо и N-ацетильного производных. Часть I см. РЖХим, 1955, 23847. В. Р.

6949. Синтез D-рибофлавина-2-C^{14} и его обмен у *Lactobacillus casei*. Хейли, Ламбуи (Synthesis of D-riboflavin-2-C^{14} and its metabolism by *Lactobacillus casei*. Haley Edward E., Lambooy John P.). J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 11, 2926—2929 (англ.)

Описан синтез D-рибофлавина-2-C^{14} (I) конденсацией барбитуровой-2-C^{14} к-ты (II) с 1-(D-рибитиламино)-2-*п*-толилазо-4,5-диметилбензолом (III). Показано, что при выращивании *Lactobacillus casei* на среде с добавлением I 16% его разрушается, причем только 0,17% C^{14} можно обнаружить в образующейся CO_2. Из фенольных экстрактов микробных тел и среды путем хроматографии на бумаге были выделены флавинмононуклеотид и флавинаденин динуклеотид. При помощи автографии соответствующих пятен установлено, что 87% использованного микробами I превращается в флавинаденин динуклеотид, 6% в флавинмононуклеотид и 7% в неидентифицированное соединение. Р-р 0,076 *г* $KC^{14}N$ (0,0467 *μкюри*) и 350 *мг* KOH в 50 *мл* воды упаривают до 3 *мл*, добавляют 0,321 *г* KCN, $Cu(OH)_2$ (из 0,487 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 0,30 *г* KOH) и окисляют 0,675 *г* $KMnO_4$ в 12 *мл* воды. Избыток $KMnO_4$ разлагают 3%-ной H_2O_2, отфильтровывают от MnO_2, частично нейтрализуют добавлением 5,32 *мл* 0,085 н. H_2SO_4 и упаривают в вакууме до 3 *мл*. К р-ру добавляют 0,676 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и 2,6 *мл* NH_4OH, нагревают в запаянной трубке 40 мин. при 70° и упаривают досуха. Остаток извлекают 4 раза по 15 *мл* 70° *н*-бутилового спирта. После упаривания получают 0,231 *г* мочевины-C^{14} (радиоактивность (*а*) 21,2 *μкюри/мг*), которые превращены в II (82%) (Stimmer M., Stieglitz J., J. Amer. Chem. Soc, 1904, **31**, 677). 0,374 *г* II (*а* 10,8 *μ кюри/мг*) сконденсированы с 1,09 *г* III (Tishler M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1487), выход I 41%, *а* 3,4 *μ кюри/мг*. В. М.

6950. Исследование соединений, родственных витамину B_1. 9 сообщение. Строение N-замещенных дитиоуретанов (2). Есида, Уноки (Vitamin B_1 關係化合物の研究. 第 9 報. N-置換 Dithiourethane の構造について. その2. 吉田茂, 鵜木淳), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 3, 261—264 (япон.)

Конденсация 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина (I) с CS_2 и метил-α-хлор-γ-этоксипропилкетоном (II) в присутствии NH_3 приводит к неустойчивому α-ацето-γ-этоксипропиловому эфиру N-(2-метил-4-аминопиримидил (5))-метилдитиокарбаминовой к-ты (III), который перегруппировывается в 2-метил-2-этокси-тетрагидрофурил-(3)-овый эфир N-(2-метил-4-аминопиримидил-(5))-метилдитиокарбаминовой к-ты (IV). Строение IV доказано образованием 3-(2′-метил-4′-аминопиримидил-(5′))-метил-4-метил-5-β-этоксиэтилтиотиазолона-2 (V) при обработке IV разб. HCl и ИК-спектром. При аналогичной конденсации I с CS_2 и 2-метил-2-этокси-3-хлортетрагидрофураном (VI) (вместо II) дитиоуретан не образуется. Строение VI, полученного нагреванием 2 (γ-ацето-γ- хлорпропокси) -2-метил -3- хлортетрагидрофурана (VII) с р-ром HCl в абс. спирте, подтверждено ИК-спектром и неспособностью V вступать в р-цию с фенилгидразином. Смесь р-ра 11,5 *г* Na в 350 *мл* абс. спирта, 65 *г* ацетоуксусного эфира и 84 *г* β-бромдиэтилового эфира нагревают 3 часа на водяной бане, фильтрат упаривают в вакууме, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 37 *г* этилового эфира α-2-этоксиэтилацетоуксусной к-ты, т. кип. 85—95°/10 *мм*. 15 *г* полученного эфира хлорируют 11,3 *г* SO_2Cl_2, через 1 час нагревают с эфиром до прекращения выделения газов, разгонкой выделяют 11 *г* этилового эфира α-хлор-α-2-этоксиэтилацетоуксусной к-ты, т. кип. 110—120°/14 *мм*; 15 *г* продукта нагревают 5 час. с 30 *мл* лед. CH_3COOH и 30 *мл* 15%-ной H_2SO_4, разбавляют водой вдвое, извлекают эфиром, разгонкой выделено 5 *г* II, т. кип. 76—79°/7 *мм*; полностью очистить II не удалось. К р-ру 2,1 *г* дихлоргидрата I и 0,8 *г* NaOH

в 6 *мл* воды при перемешивании прибавляют р-р 1,65 *г* II в 6 *мл* спирта, 1 *мл* 25%-ного водн. р-ра NH_3 и 1 *г* CS_2. Смесь нагревают 2—3 мин., оставляют на 12 час., отделяют IV в виде маслянистого в-ва (в чистом виде получить не удалось). В другом опыте до отделения IV добавляют 15 *мл* 10%-ной HCl, нагревают 10 мин., охлаждают, прибавляют р-р NaOH, получают 2,8 *г* V, т. пл. 166° (из водн. сп.). Конденсацией 2,1 *г* дихлоргидрата I с 1,65 *г* VI, аналогично вышеописанному, получают 1,8 *г* NH_4-соли N-(2-метил-4-аминопиримидил-(5))-метилдитиокарбаминовой к-ты, т. пл. 245° (разл.; из воды). К 35 *г* VII прибавляют 140 *мл* абс. спирта, содержащего 1,5 *г* сухого HCl, кипятят 2 часа, отгоняют $^2/_3$ р-рителя, прибавляют 2-кратный объем насыщ. р-ра Na_2SO_4, экстрагируют эфиром; выход VI 24 *г*, т. кип. 47—48°/3 *мм*, n_D^{23} 1,4390, d^{28} 1,0797. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 23848. Г. С.

6951. Исследования по химии хлормицетина (левомицетина). VI. Синтез новых оптически-деятельных аналогов хлормицетина (левомицетина). Шемякин М. М., Колосов М. Н., Карапетян М. Г., Бамдас Э. М., Швецов Ю. Б., Виноградова Е. И., Щукина Л. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 6, 1199—1206

В связи с изучением зависимости между строением и антимикробной активностью хлормицетина синтезирован ряд D, L-*treo*-аналогов этого антибиотика общей ф-лы 4-$XC_6H_4CH(OH)CH(NHCOCHCl_2)CH_2OH$, где X = SO_2H (I), SO_2CH_3 (II), SO_2Cl (III), SO_2NH_2 (IV), SO_3Na (V), CH_3CONH (VI), C_5H_5CONH (VII), 4-$O_2NC_5H_4CONH$ (VIII), OCH_3 (IX), $COOCH_3$ (X), $C_5H_5CH=N$ (XI), $C_5H_5N=N$ (XII), 3-$O_2NC_5H_4N=N$ (XIII) и 4-$HOC_5H_4N=N$ (XIV). Диазотирование *treo*-1-(*n*-аминофенил)-2-дихлорацетиламино-1,3-пропандиола (XV) с последующим разложением $H_2SO_3 + Cu$ приводит к I, Ag-соль которого с CH_3J дает II, а Na-соль окисляется Cl_2 до III; при аминировании и гидролизе III получены IV и V. Аналоги VI—VIII и XI—XIV получены из XV соответственно при ацилировании CH_3COCl, C_5H_5COCl и 4-$O_2NC_6H_4COCl$, при конденсации с C_5H_5CHO, C_5H_5NO и 3-$O_2NC_6H_4NO$, а также диазотированием XV и азосочетанием с фенолом. IX и X получены метилированием соответствующего фенола (XVI) и к-ты (XVII); попытка синтезировать D-IX из D-*treo*-1-(*n*-оксифенил)-2-бензоиламино-1,3-пропандиола (D-XVIII) окончилась неудачей, так как D-*treo*-1-(*n*-метоксифенил)-2-амино-1,3-пропандиол (XIX) не удалось дихлорацетилировать. 10 *г* хлоргидрата D-XV в 30 *мл* 10%-ной H_2SO_4 диазотируют при 0° 2,2 *г* $NaNO_2$ в 3,5 *мл* воды, прибавляют при —10° к р-ру 50 *г* SO_3 в 200 *г* 25%-ной H_2SO_4, насыщают SO_2 и за 25 мин. прибавляют 10 *г* порошка Cu. Через 30 мин. фильтруют, экстрагируют этилацетатом и упаривают в токе N_2; выход D-I 58%, т. размягч. 125—127° (из CH_3COOH с последующей экстракцией эфиром), $[\alpha]_D^{17}$ —40,6° (*c* 2,3); L-I, т. размягч. 125—126°, $[\alpha]_D^{23}$ +45,2° (*c* 4,6). К 1 *г* D-I в 2 *мл* воды прибавляют 0,25 *г* NaHCO и, после растворения, 0,5 *г* $AgNO_3$ в 0,5 *мл* воды. Ag-соль D-I высушивают в темноте (30°/0,01 *мм*) встряхивают 8 час. с 10 *мл* CH_3J, упаривают и извлекают ацетоном; выход D-II 65%, т. пл. 165—166° (из воды), $[\alpha]_D^{17}$ +13,2° (*c* 2; сп.); L-II, т. пл. 165—166°, $[\alpha]_D^{19}$ —13,2° (*c* 1,8; сп.). Р-р 2 *г* D-I и 0,5 *г* $NaHCO_3$ в 20 *мл* воды насыщают Cl_2; выход D-III 68%, т. пл. 128—129° (из дихлорэтана), $[\alpha]_D^{13}$ —34,2° (*c* 4,7); L-III, т. пл. 128—129°, $[\alpha]_D^{18}$ +34,9° (*c* 3,9); D, L-III, т. пл. 139—140° (из дихлорэтана). К 1 *г* D-III в 2 *мл* CH_3OH при —40° прибавляют 5 *мл* жидкого NH_3 и оставляют при 20° на 2 часа; выход D-IV 82%, т. пл. 164—165° (из воды), $[\alpha]_D^{20}$ —27,5° (*c* 3,7); L-IV, т. пл. 164—165°, $[\alpha]_D^{19}$ +27,6° (*c* 3); D, L-IV, т. пл. 146—147° (из воды). К 0,9 *г* D-III приливают кипящий р-р 0,4 *г* CH_3COOAg и 0,33 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 90 *мл* воды, встряхивают 20 мин., фильтруют и упаривают в вакууме; выход D-V 90%, осаждают из воды ацетоном и кристаллизуют из воды $[\alpha]_D^{18}$ +8,8° (*c* 4,9; вода); L-V, $[\alpha]_D^{24}$ —7,4° (*c* 4,6; вода). К 3 *г* хлоргидрата D-XV и 1,5 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 10 *мл* воды прибавляют при 0° 1 *г* $(CH_3CO)_2O$ и оставляют на 2 часа; выход D-VI 77%, т. пл. 164—165° (из воды), $[\alpha]_D^{14}$ —29,2° (*c* 2,8); L-VI, т. пл. 164—165°, $[\alpha]_D^{14}$ +27,7° (*c* 3,6); D, L-VI, т. пл. 199—200° (разл., из воды). Аналогично 4 *г* хлоргидрата D-XV и 2 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 15 *мл* воды с 1,5 *мл* C_6H_5COCl (0°, 1 час) дают D-VII, выход 54%, т. пл. 181—182° (из сп.), $[\alpha]_D^{25}$ —30° (*c* 2), а 2 *г* хлоргидрата D-XV и 1 *г* CH_3COOK в 7 *мл* воды с 1,2 *г* 4-$O_2NC_5H_4COCl$ в 1,5 *мл* этилацетата (3°, 30 мин; ~20°, 1 час) дают D-VIII, выход 95%, т. пл. 203—204° (разл., из этилацетата), $[\alpha]_D^{24}$ —29,3° (*c* 1). К 10 *г* D-XVI и 10 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 80 *мл* воды постепенно прибавляют при 25° 3 *г* NaOH в 60 *мл* воды, фильтруют, подщелачивают 5%-ным NaOH, извлекают этилацетатом и фракционно осаждают гептаном из дихлорэтана; выход D-IX 23%, т. пл. 101—102° (из воды), $[\alpha]_D^{24}$ —34,2° (*c* 2); L-IX, т. пл. 101—102°, $[\alpha]_D^{24}$ +33,2° (*c* 2,6), D, L-IX, т. пл. 107—107,5° (из воды). D-XVIII с $(CH_3)_2SO_4$ и 10%-ным NaOH при 20° дает D-*treo*-1-(*n*-метоксифенил)-2-бензоиламино-1,3-пропандиол, выход 40%, т. пл. 159—160° (из изоамилового спирта) который при нагревании 1,5 часа с 5%-ной HCl дает D-XIX, выход 13%, т. пл. 128° (из этилацетата). К 3,35 *г* D-XVII и 0,87 *г* $NaHCO_3$ в 12 *мл* воды прибавляют 1,8 *г* $AgNO_3$ в 2 *мл* воды, Ag-соль высушивают и встряхивают 8 час. с 20 *мл* CH_3J, после упаривания извлекают ацетоном D-X, выход 80%, т. пл. 128—129° (из воды), $[\alpha]_D^{25}$ —29° (*c* 2,4). К 5 *г* хлоргидрата D-XV и 3 *г* CH_3COOK в 30 *мл* CH_3OH прибавляют 1,6 *г* C_6H_5CHO в 5 *мл* CH_3OH, через 1 час при 20° нагревают и разбавляют 150 *мл* воды; выход D-XI 71%, т. пл. 153—154°, (из 50%-ного сп.), $[\alpha]_D^{16}$ —47,5° (*c* 1,9); L-XI, т. пл. 153—154°, $[\alpha]_D^{15}$ +45,6° (*c* 2,1); D,L-XI, т. пл. 146—147° (из 50%-ного сп.). 6 *г* хлоргидрата D-XV в 40 *мл* CH_3OH и 1,9 *г* CH_3COOK оставляют с 1,98 *г* C_5H_5NO в 10 *мл* CH_3COOH (20°, 12 час.) и разбавляют 150 *мл* воды; выход D-XII 40%, т. пл. 144—145° (из 30%-ной CH_3COOH), $[\alpha]_D^{16}$ —59,1° (*c* 1,5); L-XII, т. пл. 144—145°, $[\alpha]_D^{14}$ +57,1° (*c* 1,8); DL-XII, т. пл. 150—151° (из 30%-ной CH_3COOH). Аналогично 5,3 *г* хлоргидрата D-XV в 35 *мл* CH_3OH с 1,9 *г* CH_3COONa в 25 *мл* CH_3OH и 2,3 *г* 3-$O_2NC_6H_4NO$ в 35 *мл* CH_3COOH (5°, 20 час.) после разбавления 400 *мл* воды и растирания с C_6H_6 дают сольват D-XIII с 1,5 C_6H_6, выход 76%, т. пл. ~100° (из сп.-бзл.), $[\alpha]_D^{27}$ —41,2° (*c* 2); D-XIII·1,5 CCl_4, т. пл. ~100° (из этилацетата-CCl_4). 5 *г* хлоргидрата D-XV в 65 *мл* 2,5%-ной HCl диазотируют при 0° 1,15 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, прибавляют к 1,8 *г* фенола, 0,75 *г* NaOH и 3,3 *г* Na_2CO_3 в 100 *мл* воды и перемешивают 2 часа при 20°, выход D-XIV 52%, т. пл. 179—181° (из 15%-ной CH_3COOH), $[\alpha]_D^{16}$ —59° (*c* 1,6); L-XIV, т. пл. 179—181°, $[\alpha]_D^{13}$ +57,4° (*c* 1,8); D, L-XIV, т. пл. 171—172° (из 15%-ной CH_3COOH).

Везде, где р-ритель не указан, $[\alpha]_D$ в ацетоне. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 37422. М. К.

6952. **1,2-дистеарилглицерофосфаты гуанидина и стрептомицина. Хшонщевская, Махлянский, Опшондек** (1,2-dwustearoiloglicerynofosforany guanidyny i streptomycyny. Chrząszczewska Anna, Machlański Tadeusz, Oprządek Bohdan), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 468—472 (польск.; резюме англ., русс.)

Приведен синтез препаратов стрептомицина (I) и гуанидина (II), хорошо растворимых в липоидах. К 1,72 *г* карбоната II в 2 *мл* воды прибавляют порциями горячий р-р 5 *г* 1,2-дистеарилглицерофосфата (Grün A., Kade F., Ber., 1912. **45**, 3362) в 300 *мл* абс. C_2H_5OH, кипятят 2 часа и выделяют 1,2-дистеарилглицерофосфат II, выход 72%, т. пл. 35—37° (C_2H_5OH + C_6H_6 I : 2). Сульфат из 2 *г* I растворяют в 50 *мл* воды, доводят $Ba(OH)_2$ до pH 8,5, отделяют осадок $BaSO_4$, промывают до исчезновения ионов Ba, через р-р пропускают 20 мин. CO_2, осаждая $BaCO_3$. Р-р I добавляют к 2,4 *г* III в 500 *мл* 96%-ного C_2H_5OH при 32°, через 1 час отделяют 1,2-дистеарилглицерофосфат I, выход 1,4 *г*, т. пл. 48—50°, при 100° темнеет, при 215° обугливается. Б. Б.

6953. **Производные α-аминоальдегидов. Фой, Хефферрен** (Derivatives of alpha amino Aldehydes. Foye William O., Hefferren John J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 2, 125—127 (англ.)

В поисках антивирусных препаратов синтезированы альдегиды природных α-аминокислот в виде устойчивых фталимидных соединений по схеме: α-аминокислота → α-фталимидокислота → хлорангидрид → α-фталимидокислоты → α-фталимидоальдегид. Для восстановления хлорангидридов использован способ Розенмунда (Rosenmund K. W., Zetsche F., Ber., 1921, **54**, 425), а катализатор $Pd/BaSO_4$ приготовлен по Мозинго (Синтезы органич. препаратов, М. Изд-во ин.лит. 1953, сб. 4, 409). Из полученных фталимидоальдегидов были приготовлены семикарбазоны (СК). тиосемикарбазоны (ТСК) и дитиобуретные производные R=NCSNHCSNH$_2$ (ДТБ). Синтезированы следующие соединения (перечислены фталимидоальдегиды, выход в %, т. пл. в °С, СК, выход, т. пл., ТСК, выход, т. пл., ДТБ, выход, т. пл.): фталимидоэтаналь 70, 112—114; СК 85, 224—226; ТСК, 81. 215—216; ДТБ, 15,250—251, 2-фталимидопропаналь 51, 109—111; СК 85, 224—225; ТСК 60, 206—208; ДТБ 20, 251—253; 3-фталимидопропаналь 65, 115—117; СК 66,219—220; ТСК 70, 211—212· ДТБ 20, 243—244 2-фталимидо-3-фенилпропаналь 50, 75—78; СК 88, 215—216; ТСК 85, 204—205; ДТБ 20, 256—258. 2-фталимидо-4-метилпентаналь, масло; СК 90, 200—201; ТСК 65, 190—191; ДТБ 18, 258—260. 2-фталимидо-3-метил-бутаналь, масло; СК 70, 228—229; ТСК 74, 214—215; ДТБ 14, 237—239. Все исходные α-аминокислоты были рацемические. О. М.

6954. **Гуанидирующее действие формамидинсульфиновой кислоты. Вальтер** (Guanidierende Wirkung der Formamidinsulfinsäure. Walter Wolfgang), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 9/10, 275—276 (нем.)

Показано, что при восстановлении аминокислот формамидинсульфиновой к-той, $^+NH_2=C(SO_2)^-—NH_2$ (I) в р-ре аммиака, вместо ожидаемых аминоспиртов образуются соответствующие α-гуанидилкарбоновые к-ты. При р-ции глицина с I в молекулярном отношении 1 : 1 выделен гликоциамин (II), выход 36%. Р-ция гуанидирования объясняется появлением цианамида при распаде I в р-ре аммиака. Образование II при р-ции глицина с I протекает быстрее, чем при р-ции с цианамидом. Автор высказывает предположение, что молекула I при распаде проходит промежуточное состояние повышенной активности, в котором она превосходит цианамид в скорости гуанидирования. В. В.

6955. **О выделении двух типов промежуточных продуктов при штреккеровском расщеплении. Окерфельдт** (On the isolation of two types of intermediates from the Strecker degradation. Akerfeldt Stig), Arkiv kemi, 1954, **7**, № 1, 75—80 (англ.)

Изучены промежуточные продукты р-ции α-аминокислот и пептидов с бензохиноном-1,4 (I). При взаимодействии I с глицином (II), D L-аланином (III), L-лейцином (IV) получены соответствующие производные 2-аминобензохинона-1,4. Из I и глицилглицина (V) получен 2,5-диглицилглицинобензохинон-1,4 (VI). Казеин не взаимодействует с I. При действии β-фенилаланина (VII) на бензохинонимин-1,4 (VIII) получен 2-(β-фенилаланино)-бензохинонимин-1.4 (IX). Легче других очищаются Pb-соли полученных соединений. 1 моль II и 2 моля I в 50 *мл* 50%-ного спирта кипятят 5 мин. Осадок 4 раза переосаждают из 2 н. щел. р-ра, 4 н. H_2SO_4, выход 2-глицинобензохинона-1,4 20%, т. пл. > 300°, $\lambda_{макс}$ (в 0,2 н. NaOH) 240 *мμ*. Аналогично из III и I получают 2-(D L-аланино)-бензохинон-1,4, выход 15%, т. пл. > 300°, $\lambda_{макс}$ (в 0,2 н. NaOH) 235 *мμ*. Из IV и I получают 2-(L-лейцино)-бензохинон-1.4, выход 20%, т. пл. > 300°, $\lambda_{макс}$ (в 0.2 н. NaOH) 250 *мμ*. Также из 2 молей V и 3 молей I получают VI, выход 20% т. пл. > 300° (разл.), $\lambda_{макс}$ (в 0,2 н. NaOH) 323 *мμ*. 1 *г* 4-аминофенола, 2,5 *г* Ag_2O, 200 *мл* сухого C_6H_6 и 5 *г* Na_2SO_4 встряхивают в атмосфере N_2 30 мин. 150 *мл* полученного бензольного р-ра, содержащего 1,0 *г* VIII, смешивают с 240 *мл* абс. спирта 60 *мл* воды и 1,6 *г* VII, кипятят 15 мин. и упаривают досуха при 20°. Из остатка горячим абс. спиртом извлекают IX, выход 20%, т. пл. 140—145° (разл.), $\lambda_{макс}$ (в 0,2 н. NaOH) 248 *мμ*, оксим, т. разл. 242—245°. А. Г.

6956. **Исследование оптически активных аминокислот. Сообщение XVIII. О случае частичного рацемата. Адембри** (Ricerche sugli aminoacidi rotatori. Nota XVIII. Sopra un caso di racemia parziale. Adembri Giorgio), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 11, 1117—1126 (итал.)

В продолжение предыдущих работ (см. сообщение XVII, РЖХим, 1955, 23850) с целью получения диастереомеров проведено ацилирование L (—)-аспарагина (I) хлорангидридом DL-ацетилминдальной к-ты (II) в присутствии 1 *экв* NaOH. Однако в результате получен однородный частичный рацемат DL-фенилацетоксиацетил-L (—)-аспарагин (III), из маточного р-ра удалось выделить D-(—)-фенилоксиацетил-L (—)-аспарагин (IV) и L-(+)-фенилоксиацетил-L (—)-аспарагин (V). Из I и хлорангидридов L-(+)-(VI) или D-(—)-ацетилминдальной к-ты (VII) приготовлены L-(+)-фенилацетоксиацетил-L-(—)-аспарагин (VIII) и D-(—)-фенилацетоксиацетил-L-(—)-аспарагин (IX). Из р-ра эквивалентных кол-в VIII и IX выделен III, в маточном р-ре обнаружены IV и V. Это подтверждает, что III является действительно частичным рацематом, о чем свидетельствует также диаграмма состояния смеси VIII—IX (т. пл. — состав смеси) с четким максимумом, дебаеграммы III, VIII и IX и микроскопич. исследование кристаллов (X) (пинакоид {010}, $\alpha' = 1{,}523$; $\gamma' = 1{,}583$) и III (пинакоид, {0 10}, $\alpha' = 1{,}555$; $\gamma' = 1{,}609$). III легко дезацетилируется в щел. р-ре с образованием IV и V, чем объясняется наличие этих в-в в маточном р-ре после выделения III из реакционной смеси. К 0,1 моля I в 110 *мл* н. NaOH прибавляют в течение 2 час. 0,11 моля II в эфире и 110 *мл* н. NaOH, подщелачивают, перемешивают 30 мин., извлекают эфиром, водн. слой разбавляют 450 *мл* воды и подкисляют по конго-

XUM

HCl, получают 9,5 *г* III, т. пл. 168—169° $[\alpha]_D^{19}+3{,}26$ (*с* 0,41, Na-соль), из маточного р-ра выпариванием в вакууме выделяют IV и V. К 0,066 моля I в 73 *мл* н. NaOH и 20 *мл* 2 н. CH_3COONa добавляют 0,04 моля II в эфире и 40 *мл* K_2CO_3, экстрагируют эфиром, из водн. слоя подкислением выделяют III, выход 9,6 *г*. 2 *г* III в 20 *мл* н. NaOH встряхивают 5 час. (25°), подкисляют HCl, через 36 час. получают IV, выход 0,65 *г*, т. пл. 188—189° (из сп.), $[\alpha]_D^{19}-39{,}4°$ (водн. р-р Na-соли); маточный р-р выпаривают в вакууме, остаток извлекают абс. спиртом, выделяют V, т. пл. 158—160° (из сп.), $[\alpha]_D^{15}+40{,}8°$. Аналогично III из 10 *г* I и VII получают 7.5 *г* IX, т. пл. 177,5—178,5° (из сп.), $[\alpha]_D^{19}-80{,}8°$ (*с* 0,41; вода); $[\alpha]_D^{20}-66{,}3°$ (сп.); из 10 *г* I и VI получают 8,7 *г* VIII, т. пл. 174—175° (из сп.), $[\alpha]_D^{9}+56{,}6°$ (*с* 0,45, вода); $[\alpha]_D^{20}+74{,}2$ (сп.). 1 *г* VIII и 1 *г* IX растворяют при 50° в 70 *мл* воды, при стоянии выпадает 1,5 *г* III. Приведены кривые изменения $[\alpha]_D^{20}$ с конц-ией для III в водн. и спирт. растворах. Л. Я.

6957. **N-трифторацетиламинокислоты. Сообщение II. Вейганд, Лейзинг** (N-trifluoracetyl-aminosäuren. II. Mitteilung. Weygand Friedrich, Leising Erich), Chem. Ber., 1954, 87, № 2, 248—256 (нем.)

Показано, что действием $(CF_3CO)_2O$ (I) на аминокислоты получают N-трифторацетиламинокислоты (N=ТФА). Легкая способность последних к щел. омылению использована для синтеза пептидов. При действии 1 моля I на глицин (II) получают N-ТФА-глицин (III), из DL-аланина (IV) — N-ТФА-DL-аланин (V), из L-аланина (VI) — N-ТФА-L-аланин (VII), из L-глутаминовой к-ты (VIII) — N-ТФА-L-глутаминовую к-ту (IX). Под влиянием 2 молей I из II получают смешанный ангидрид $CF_3CONHCH_2COOCOCF_3$ (X), из IV — аналогичный смешанный ангидрид (XI), а из VI, вследствие рацемизации — также XI (в чистом виде X и XI не выделены). При действии $(C_2H_5)_3N$ и I на X и XI получают симметричные ангидриды. Так из X получен симметричный ангидрид N-ТФА-глицина $(CF_3CONHCH_2CO)_2O$ (XII), а из XI — соответствующий ангидрид (XIII). Рацемизация в случае VI исключает применение XI и XIII для синтеза оптически активных пептидов, но благодаря отсутствию рацемизации при получении VII, его можно использовать для синтеза оптически деятельных пептидов хлорангидридным методом (получен оптически активный анилид N-ТФА L-аланина (XIV). Действие 2-молей I на VIII приводит к внутреннему ангидриду N-ТФА-L-глутаминовой к-ты (XV), который легко превращается через смешанный ангидрид с CF_3COOH и анилином (XVI) в 1,5-дианилид N-ТФА-L-глутаминовой к-ты (XVII). Структуру ангидридов доказывают р-циями с XVI и этиловым эфиром глицина (XVIII). Так X и XVI дают анилид N-ТФА-глицина (XIX), действием XVIII на X получен этиловый эфир N-ТФА-глицилглицина (XX). Эти же соединения дает и XII. При взаимодействии же X с бензиловым эфиром глицина (XXI) неожиданно получены бензиловый эфир трифторуксусной к-ты (XXII) и XII, что, по мнению авторов, объясняется диспропорционированием X на XII и I, реагирующим с XXI с образованием XXII. Аналогичные превращения проведены с *п*-аминобензойной к-той (XXIII), в результате чего получены: N-ТФА-*п*-аминобензойная к-та (XXIV), соответствующий хлорангидрид (XXV), анилид N-ТФА-*п*-аминобензойной к-ты (XXVI), этиловый эфир 4-[N-ТФА-*п*-аминобензоиламино]-бензойной к-ты (XXVII), этиловый эфир N-ТФА-*п*-аминобензоилглицина (XXVIII), N-ТФА-*п*-аминобензоилглицин (XXIX), диэтиловый эфир N-ТФА-*п*-аминобензоил-L-глутаминовой к-ты (XXX). При действии разб. щелочей происходит отщепление N-ТФА-остатка. К III применен аминокислотный синтез Эрленмейера: конденсацией III с C_6H_5CHO в присутствии CF_3COONa и I получают 5-кето-2-фенил-3-трифторацетилоксазолидин (XXXI), а в жестких условиях — 2-трифторметил-4-бензальоксазолон-5 (XXXII). Строение XXXI доказано следующими р-циями: при кипячении с разб. щелочами происходит разложение на C_6H_5CHO, CF_3COOH и II, а с разб. H_2SO_4 на C_6H_5CHO и III; XXXI не реагирует с I, $(CH_3CO)_2O$ в пиридине XVI и CH_2N_2. Синтез алифатич. N-ТФА осуществлялся взаимодействием 1/75 моля аминокислоты и 1/70 моля I сначала при охлаждении, а затем при нагревании до 80°, при обязательной защите от влаги воздуха с последующими кристаллизацией неочищ. продукта из C_6H_6 и сублимированием в высоком вакууме при 80—100°. Таким образом получены (в скобках перечисляются выход в %, т. пл. в °C): III (90—95, 120—121); V (85, 120,5); VII (90,66), $[\alpha]_D^{20}-60{,}5+1°$ (*с* 1,95, вода). При взаимодействии I (1,5 *мл*) с р-ром XVIII (1 *г*) в безводн. тетрагидрофуране (XXXIII), после нейтр-ции $NaHCO_3$, получают этиловый эфир N-ТФА-глицина, т. пл. 51,5° (из петр. эф.). Из эквимолекулярных кол-в XVIII и CF_3COOH получают этиловый эфир трифторуксуснокислого глицина, т. пл. 135° (из XXXIII). Бензиловый спирт и р-р I в XXXIII, после разбавления водой дают XXII т. кип. 173—174°. Смешивают VIII и I, р-р разбавляют водой, по охлаждении выкристаллизовывается IX, выход 76%, т. пл. 192° (из воды), $[\alpha]_D^{20}-23{,}8\pm1°$ (*с* 2,47; вода). После стояния (1 час) VII с разб. NH_4OH, выпаривания и обработки остатка спиртом выпадает VI, $[\alpha]_D^{9}+13{,}6°$ (*с* 2,38; 6 н. HCl). Получение XII ведут через образование X: смешивают 4,2 *мл* I и 1 *г* II при охлаждении, нагревают до растворения и к охлажд. р-ру неочищ. X добавляют 5 *мл* $(C_2H_5)_3N$. После разбавления водой или экстракции кипящей смесью C_6H_6 + XXXIII получают XII, т. пл. 158°. XIX получают тремя способами: а) к р-ру неочищ. X при охлаждении добавляют XVI (2 моля), нагревают до 30° и выливают в воду, выход колич., т. пл. 176,5—177° (из бзл., или сублимированием); б) получение из XII производят смешением с XVI (2 моля) в отсутствие р-рителя с последующей экстракцией эфиром или C_6H_6, выход колич.; в) при получении хлорангидридным методом исходят из III, который кипячением с C_6H_6 и $SOCl_2$ превращают в соответствующий хлорангидрид, а последний с избытком XVI в C_6H_6 дает XIX, выход 70%. XX получают смешением XII и XVIII (2 *экв*) и экстракцией C_6H_6, выход 60%, т. пл. 145°. (XX можно также получить как из X, так и хлорангидридным методом через хлорангидрид N-ТФА-глицина). Аналогично XII, через образование XI, получают и XIII в виде масла, разлагающегося при перегонке (выход 90%). Анилид N-ТФА-аланина получают как и XIX, выход колич., т. пл. 170° (из бзл.). Этиловый эфир N-ТФА-DL-аланилглицина получают также тремя методами аналогично XIX, выход 55% (из XI), т. пл. 116—117° (из бзл.). Аналогично получению XIX (по «в») из VI получают XIV, т. пл. 174° (из бзл), $[\alpha]_D^{20}-51{,}5+1°$ (*с* 1,03; $CHCl_3$), XV получают смешением 2 *г* VIII и 6 *мл* I при охлаждении с добавлением 50 *мл* абс. эфира. Эфир. р-р декантируют, охлаждают льдом, добавляют 100—200 *мл* петр. эфира и выделяют XV. Оставшуюся CF_3COOH удаляют в вакуумэксикаторе над KOH, выход 75%, т. пл. 70° (из хлф.) $[\alpha]_D^{20}-38{,}5+1°$ (*с* 1,29 в XXXIII). 1-анилид N-ТФА-глутаминовой к-ты получают из р-ра V в абс. XXXIII и XVI с последующим добавлением петр. эфира, выход 75%, т. пл.

160—162° (из воды), $[\alpha]_D^{20}$ —38,15+1° (*с* 1,03 в XXXIII). К р-ру 1 *г* моноанилида в 5 *мл* абс. **XXXIII** прибавляют 0,5 *мл* CF_3COOH, и затем 0,5 *мл* **XVI**, а через 30 мин.— воду, подкисленную H_2SO_4, и получают **XVII**, т. пл. 217—218° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{20}$ +9,5 ± 1° (*с* 1,26 в XXXIII). **XVII** получают также хлорангидридным методом, т. пл. 219°, $[\alpha]_D^{20}$ +10,3 + 1° (*с* 1,11 в абс. XXXIII). **XXIV** получают нагреванием 1 час 2 *г* **XXIII** и 5 *мл* I в 15 *мл* абс. эфира с последующим испарением эфира и CF_3COOH, добавлением воды с H_2SO_4 (1 *мл*) для удаления непрореагировавшей **XXIII**, выход 95% т. пл. 285° (из лед. CH_3COOH). **XXV** получают кипячением 10 *г* **XXIV** с 80 *мл* $SOCl_2$ в 50 *мл* C_6H_6 до растворения с последующим испарением $SOCl_2$ и C_6H_6, выход 93%, т. пл. 114° (из бзл.) При смешении 1 *г* **XVI** с р-ром 1 *г* **XXV** в 10 *мл* **XXXIII** с последующим добавлением воды и CH_3COOH (несколько капель), после перекристаллизации (из 85%-ного сп.) и сублимирования (210°/0,05 *мм*) получают **XXVI**, выход 91%, т. пл. 246—249°. **XXVII** получают действием 2 *г* этилового эфира *п*-аминобензойной к-ты на р-р I *г* **XXV** в 10 *мл* **XXXIII** с последующим разбавлением водой, подкисленной H_2SO_4, выход 87%, т. пл. 287° (из сп.). **XXVIII** получают аналогично **XXVI** действием 2 *мл* **XVIII** на 1 *г* **XXV**, выход 83%, т. пл. 176—177° (из 40%-ного сп.). При встряхивании 1 *г* **XXVIII** с 0,1 н. NaOH с последующим подкислением р-ра образуется **XXIX**, выход 86%, т. пл. 234—235° (разл., из воды). Действием 2 *мл* диэтилового эфира L-глутаминовой к-ты на 1 *г* **XXV** (аналогично полученню **XXVI**) получают **XXX**, выход 84%, т. пл. 147° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{20}$ —11,1 + 1° (*с* 1,15; сп.). **XXX** получают также действием I на диэтиловый эфир *п*-аминобензоил-L-глутаминовой к-ты. Смесь 1 *г* II 0,5 *г* CF_3COONa, 1 *мл* C_6H_5CHO с 6 *мл* I кипятят (1 час) и по охлаждении выливают в 50 *мл* воды, продукт растворяют в **XXXIII**, осаждают водой и получают **XXXI**, выход до 75%, т. пл. 130—131° (сублимирование). При нагревании той же смеси в-в с 10 *мл* I в запаянной трубке (150°, 1 час) после испарения избытка I и CH_3COOH и сублимирования (120°,0,005 *мм*) получают немного **XXXII**, т. пл. 91° (см. сообщение I, Weygand F., Csendes E., Angew. Chem., 1952, 64, 136).

Л. П.

6958. N-трифторацетиламинокислоты. Сообщение III. Два новых синтеза пептидов. Вейганд, Рейер (N-Trifluoracetyl-aminosäuren. III. Mitteilung. Zwei neue Peptidsynthesen. Weygand Friedrich, Reiher Manfred), Chem. Ber., 1955, 88, № 1, 26—34 (нем.)

Показано, что при взаимодействии ангидрида N-трифторацетил-L-глутаминовой к-ты (I) (N-трифторацетил — N-ТФА) с дициклогексиламином (II) в р-ре тетрагидрофурана (III) образуется D,L-пирролидонкарбоновая к-та (IV) и трифторуксуснокислый дициклогексиламин по ур-нию: $OC(CH_2)_2CH(NHCOCF_3)COO + HN(C_6H_{11})_2 \rightarrow HNCO(CH_2)_2CHCOOH + CF_3COOHHN + (C_6H_{11})_2$ III. На основе этой р-ции разработан новый метод синтеза пептидов из симметричных ангидридов N-ТФА-аминокислот. Р-ция общая и применима как для получения циклич. так и ациклич. амидов к-т. Так симметричный ангидрид N-ТФА-глицина (V) с 1 молем II в абс. спирте образует $CF_3COOC_2H_5$ и дициклогексиламиновую соль N-ТФА-глицилглицина (VI), из которой с помощью ионообменной смолы дауэкс-50 получают N-ТФА-DL-глицилглицин (VII) $(CF_3CONHCH_2CO)_2O \rightarrow CF_3CONHCH_2CONHCH_2COO\overline{H_2}\overset{+}{N}(C_6H_{11})_2 + CF_3COOC_2H_5$. Аналогичная р-ция осуществлена с симметричным ангидридом N-ТФА-DL-аланина (VIII). Дальнейший синтез пептидов осуществлен применением 5-кето-2-фенил-3-трифторацетил-оксазолидина (IX) (см. реф. 6957), гладко реагирующего с эфирами и амидами аминокислот с выделением C_6H_5CHO. Так IX конденсируется с этиловым эфиром глицина (X), превращаясь в этиловый эфир N-ТФА-глицилглицина (XI) по схеме: $OCOCH_2N(COCF_3)CHC_6H_5 + H_2NCH_2COOC_2H_5 \rightarrow CF_3CONHCH_2CONHCH_2COOC_2H_5 + C_6H_5CHO$ с NH_3, образуя N-ТФА-глицинамид, с глицинамидом N-ТФА-глицилглицинамид. Удалив из этих соединений N-ТФА-группу, полученные в-ва снова можно ввести в р-цию и, таким образом, постепенно синтезировать определенные желаемые пептиды. Для отщепления N-ТФА-остатка применяют 0,1 н. NaOH, разб. NH_4OH, а также абс. спирт. р-р HCl. VI при обработке 12%-ным NH·OH дает глицилглицин. При омылении этилового эфира N-ТФА-DL-аланилглицина (XII) 0,1 н. NaOH образуется DL-аланилглицин (XIII). На основании опытов омыления XII избытком 0,1 н. NaOH показано, что наряду с отщеплением N-ТФА-группы имеет место и гидролиз сложноэфирной группы, заканчивающейся еще до полного удаления N-ТФА-остатка. При применении же абс. спирт. р-ра HCl происходит омыление только N-ТФА-группы. Для отщепления N-ТФА-группы от амидов N-ТФА-аминокислот или амидов пептидов применяют обработку ионообменной смолой дауэкс-50 (основная форма) в водн. р-ре; при этом амид аминокислоты или пептида остается в р-ре. Кроме вышеуказанных новых методов синтеза пептидов, исходя из V и IX, получение пептидов из N-ТФА-аминокислот осуществляли и другими методами. XII получен как азидным методом (исходя из соли (XIV) II с HN_3) хлорангидрида N-ТФА-DL-аланина (XV) и X, так и фосфазометодом, исходя из N-ТФА-DL-аланина (XVI) и фосфазосоединения, полученного из PCl_3 и X. При взаимодействии I с анилином (XVII) получают анилид N-ТФА-L-глутаминовой к-ты (XVIII), при омылении которого выделены 2 продукта: 1-анилид L-глутаминовой к-ты (XIX) и 5-анилид-L-глутаминовой к-ты (XX). Структуру их доказывают следующим образом: при кипячении с водн. р-ром $CuCO_3$ только XX дает труднорастворимый медный комплекс; XIX при 160° циклизуется в известный 1-анилид-L-пирролидонкарбоновой к-ты (XXI), а XX при 180° отщепляет XVII и дает IV, которую получают также отщеплением трифторацетанилида от XVIII при нагревании до 160°. XIX через смешанный ангидрид с CF_3COOH переводится без рацемизации в 1,5-дианилид N-ТФА-L-глутаминовой к-ты, XX в этих условиях рацемизуется. XX идентифицирован также сравнением с заведомым образцом, полученным как из ангидрида N-фталил-L-глутаминовой к-ты, так и из XVII, через образование этилового эфира N-ТФА-L-глутаминовой к-ты. Синтезированы следующие новые N-ТФА-аминокислоты и их производные: из L-валина и $(CF_3CO)_2O$ обычным образом получен N-ТФА-L-валин, выход 85%, т. пл. 86—87° (из толуола), $[\alpha]_D^{17}$ —9,6° (*с* 1,67; абс. сп.), —15,1° (*с* 1,7; вода); анилид N-ТФА-L-валина (получен через хлорангидрид), выход 93%, т. пл. 222° (из бзл.), $[\alpha]_D^{15}$ —30,5° (*с* 0,868; абс. сп.). Этиловый эфир N-ТФА-L-валилглицина получен из N-ТФА-L-валина (0,375 *г*) через хлорангидрид в р-ре C_6H_6; после упаривания бензольного р-ра хлорангидрида к остатку снова добавляют абс. C_6H_6 (5 *мл*) и смешивают с X (0,5 *г*), кипятят (5 мин.), отфильтровывают от хлоргидрата этилового эфира глицина, разбавляют C_6H_6 (20 *мл*), промывают 2 н. HCl и водой и концентрируют в вакууме, выход колич. т. пл. 141°, $[\alpha]_D^{15}$ —64,4° (*с* 1,06; абс. сп.). Эти-

XUM

ловый эфир N-ТФА-L-аланил-L-аланина получают аналогично предыдущему из N-ТАФ-L-аланина и этилового эфира L-аланина, выход 82%, т. пл. 139° (из воды), $[\alpha]_D^9$ —77,8° (*с* 0,926; абс. сп.). Этиловый эфир N-ТАФ-L-аланилглицина получают через хлорангидрид, выход 82%, т. пл. 100,5—101,5° (из бзл.), $[\alpha]_D^{15}$—58,8° (*с* 1,64; абс. сп.). **XII** синтезируют азидным методом следующим образом: р-р **XV** (из 1,85 *г* **XVI**) в 50 *мл* абс. **III** встряхивают с 2,24 *г* **XIV** (полученным смешением р-ра N_3H в C_6H_6 с избытком **II** с последующим промыванием C_6H_6 и высушиванием в вакууме, т. пл. 192°), отделяют $(C_6H_{11})_2NH \cdot HCl$ и р-р нагревают с 1,28 *г* **X** (15 мин., 60°). После упаривания р-ра в вакууме остаток очищают растворением в C_6H_6 и осаждением **XII** петр. эфиром, выход 71% (по фосфазометоду выход 82%), т. пл. 115—116° (из воды). Омыление **XII** избытком 0,1 н. NaOH (16 час., 25°) с последующими нейтрцией CF_3COOH, упариванием в вакууме и осаждением спиртом дает **XIII**, выход 72%, т. пл. 234—235°. Бензиловый эфир N-ТФА-DL-аланил-DL-аланина синтезируют из DL-аланина (5,66 *г*) через хлорангидрид, к-р-ру которого в абс. C_6H_6 (20 *мл*) добавляют бензольный р-р бензилового эфира DL-аланина; закристаллизовавшуюся массу промывают водой и 2 н. HCl, выход 68%, т. пл. 115—116° (бзл.+петр. эф.). Амид N-ТФА-DL-аланина получают из **XVI** (1,39 *г*), который сначала действием $SOCl_2$ превращают в хлорангидрид, а затем в р-ре в **III** при —70° конденсируют с NH_3. После испарения в вакууме продукт снова растворяют в **III** (10 *мл*), отфильтровывают от NH_4Cl и после добавления петр. эфира получают амид, выход 82%, т. пл. 172° (**III** + петр. эф.). **I** получают по упрощенному методу взаимодействием 4,15 *г* L-глутаминовой к-ты, высушенной в вакууме при 120°, и 13 *мл* $(CF_3CO)_2O$ (при охлаждении). Из р-ра удаляют в вакууме CF_3COOH, остаток растирают с сухим эфиром, фильтруют **I** и промывают петр. эфиром, выход 74%, т. пл. 70°, **I** и **XVII** дают **XVIII**, при омылении 2 *г* которого в р-ре спирта 10 *мл* разб. NH_4OH (20°, 2 дня), после упаривания в вакууме получают **XIX**, т. пл. 187° (из воды), $[\alpha]_D^8$ +74,6° (*с* 0,59; 80%-ный сп.). Из маточного р-ра после омыления **XVIII** получают **XX**, т. пл. 216° (из воды), $[\alpha]_D^{20}$ +25° (*с* 2,25; 2 н. HCl). **XX** выделяют также при омылении неочищ. **XVIII** в условиях, аналогичных получению **XIX**, после упаривания аммиачного р-ра. Омыление ведут и 2 н. NaOH (50°, 30 мин.) (с последующим подкислением до pH 6). При нагревании **XIX** (160°, 30 мин.) получают **XXI**, т. пл. 184° (из воды и сп.) $[\alpha]_D^8$ + 20,1° (*с* 0,87; абс. сп.). При нагревании **XX** до 180° выделяется **XVII** и образуется **IV**, т. пл. 182° (из воды). Соль с **II**, т. пл. 177° (из сп + эф.) получают взаимодействием р-ра 2 *г* **I** в 5 *мл* абс. **III** с 1,7 *г* **II**; отфильтровывают трифторуксуснокислый дициклогексиламин (т. пл. 229°), добавляют воду, водн. р-р концентрируют в вакууме, добавляют спирт и **II** и выделяют соль **IV** с **II** (оптически неактивна). Из смеси 0,85 *г* **II** и 1 *г* $(CF_3CO)_2O$ после обработки горячей водой получают трифторуксуснокислый дициклогексиламид, т. пл. 85° (из CH_3OH). 1,86 *г* **I** кипятят (4 часа) с 10 *мл* абс. спирта, упаривают в вакууме и смешивают с избытком **II**. Избыточный **II** удаляют петр. эфиром; получают соль 5-дициклогексиламина и 1-этилового эфира N-ТФА-L-глутаминовой к-ты, выход 53%, т. пл. 189° (из воды, или бзл.). Смешивают 1,42 *г* **I** с абс. спиртом аналогично предыдущему, обрабатывают $SOCl_2$ в C_6H_6 и получают хлорангидрид, который упаривают в вакууме, экстрагируют C_6H_6, добавляют 3 *мл* **XVII**, после стояния промывают бензольный р-р разб. HCl и фильтруют 5-анилид 1-этилового эфира N-ТФА-L-глутаминовой к-ты, выход высокий, т. пл. 145° (из водн. сп.). Омыление этого в-ва 0,1 н. NaOH (40°, 30 мин.) приводит к **XX**. При нагревании (50°) 1 *г* глицина и 4,2 *мл* $(CF_3CO)_2O$ до растворения с последующим охлаждением, фильтрованием и удалением в вакууме CF_3COOH, получают **V**, выход колич., т. пл. 158° (из **III** + C_6H_6) (улучшенная методика). 0,64 *г* **V** и смесь 10 *мл* абс. спирта и 1 моля **II** при стоянии дают **VI**. После промывания абс. спиртом выход 85%, т. пл. 242° (разл.). В дистилляте после перегонки р-рителя при 30 *мм* титрованием 0,1 н. NaOH определяют 85% $CF_3CO_2C_2H_5$. Р-р 2,7 *г* **VI** в 40 *мл* воды встряхивают с 10 *г* ионообменной смолы даувекс-50, отфильтровывают смолу и промывают водой; водн. часть упаривают в вакууме (25°) досуха, остаток очищают растворением в ацетоне и осаждением C_6H_6, выход **VII** 74%, т. пл. 185°. При обработке 0,42 *г* **VI** 12%-ным NH_4OH (10 *мл*) (30 мин. с последующей экстракцией **II** петр. эфиром и упариванием водн. р-ра в вакууме, добавлением 96%-ного спирта (5 *мл*) осаждают глицилглицин, выход 85%, т. пл. 220° (разл.). **XI** получают нагреванием (1 час) 0,108 *г* **IX** в 5 *мл* абс. **III** с 0,052 *г* **X** с последующим упариванием р-ра в вакууме, выход 90%, т. пл. 145° (из бзл.). **X** получают нагреванием хлоргидрата этилового эфира глицина с **II**, выход 98%, т. кип. 43°/12 *мм*. Л. П.

6959. Две необычные аминокислоты, полученные из розеотрицина. Наканиси, Ито, Охаси, Моримото, Хирата (Two uncommon amino acids obtained from roseothricin. Nakanishi Koji, Ito Toshiko, Ohashi Mamoru, Morimoto Ichiro, Hirata Yoshimasa), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 8, 539—543 (англ.)

Розеотрицин (I) – смесь нескольких антибиотиков образуется *Streptomyces roseochromogenus*. I обладает сильным антибактериальным действием, но довольно токсичен. С помощью хроматографии на бумаге в I обнаружены три к-ты: A, B и C. При ионообменной хроматографии I получены три фракции: чистая A, смесь AEC и смесь EC. По биологич. свойствам фракции A и EC сильно различаются. I дает кристаллич. гелиантат (т. разл. 215—8°), рейнекат (т. разл. 185—190°) и пикролонат (т. разл. 225—230°). Кислый гидролиз I (комплекса или A) дает две аминокислоты: β, ε-диаминокапроновую к-ту (II) (β-лизин), $[\alpha]_D^{21}$ + 19,0° (дихлоргидрат в воде) и 2-амино-4(5)-(1-карбокси-1-окси-2-амино)-этил-2-имидазолин $CH_2NHC(NH_2)=NCHC(COOH)(OH)CH_2NH_2$ (III) (розеовин), $[\alpha]_D^{13}$ + 51,0° (дихлоргидрат в воде); **II** и **III** не принадлежат к обычным природным аминокислотам **II** и **III** разделены фракционной кристаллизацией пикратов. **II** не поглощает в УФ-области; в ИК-спектре хлоргидрата обнаружены обычные полосы аминокислоты 3,0—4,2 μ, 5,81 μ, 6,25 μ и 6,7 μ; pK_a 3,20, 9,47 и 10,82. Указывают на наличие 2 аминно- и одной карбоксильной групп. **II** идентична аминокислоте, полученной из стрептотрицина, стрептолина и гисмицина. Притеден ИК-спектр дихлоргидрата **III**, в котором имеются характерные максимумы при 3,02 и 5,95 μ (помимо полос хлоргидратов аминокислот). В УФ-спектре есть максимум 262 mμ. Наличие ИК-полосы 5,95 μ и pK_a 11,9 указывают на гуанидогруппу; pK_a 2,4, 9,3 и 11,9. Окисление **III** $KMnO_4$ при 20° дает гуанидин и небольшое кол-во глицина, а с $NaIO_4$ (IV) образуется по 1 молю NH_3 и HCHO. При действии на **III** $AgNO_2$, повидимому, протекает замена группы NH_2 в боковой цепи на OH с образованием диола $CH_2NHC(NH_2)=NCHC(COOH)(OH)CH_2OH$ (V), который с **IV** дает 1 моль HCHO. **V** с HJ и красным фосфором образует, вероятно,

2-амино-4(5)-этилимидазол (VI), который дает положительную р-цию Паули. III не изменяется при нагревании с HCl за 8 час. при 150°. Получен метиловый эфир III (VII). III идентичен стрептолидину, полученному при гидролизе стрептолина. 5 *г* I в 50 *мл* 20%-ной HCl нагревают в запаянной трубке 48 час. при 100°, упаривают в вакууме досуха, растворяют в 20—30 *мл* воды, к фильтрату прибавляют две ложки смолы амберлит IR-4B до pH 7—8 и оставляют на 12 час. Смолу удаляют, прибавляют 6 *г* пикриновой к-ты (VIII) и фракционной кристаллизацией дипикратов из воды получают 2 *г* II (т. пл. 200—1°) и 2 *г* III (т. разл. 237°). дихлоргидрат III, т. пл. 215° (из воды и сп.). К 20 *мг* дихлоргидрата III в 3 *мл* CH_3OH прибавляют 4 моля $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. Кипятят 5 час., прибавляют 3 *мл* воды и VIII, спирт упаривают, получают VII, выход 35 *мг*, т. пл. 202° (из воды). Р-р 130 *мг* дихлоргидрата III с 154 *мг* $AgNO_2$ (2 моля) оставляют при ≃20° на 15 час., фильтрат упаривают в вакууме до сиропа и прибавляют спирт, получают V, выход 5 *мг*, т. пл. 190° (из воды и сп.). 130 *мг* дихлоргидрата III взаимодействуют с 2 молями $AgNO_2$, как описано выше. К полученному сиропу прибавляют 0,48 *мл* HJ (т. кип. 126°) и 24 *мг* красного фосфора, нагревают в запаянной трубке 8 час. при 150°, фильтрат упаривают досуха, прибавляют воды и упаривают в токе азота до сиропа, фильтрат нейтрализуют смолой амберлит IR-4B, прибавляют VIII, получают пикрат VI, выход 30 *мг*, т. пл. 182° (из воды). М. Л.

6960. Горечи. Амиды жирных кислот. Райс, Роган, Армбрект, Рид (Pungents. Fatty acid amides. Rice Leonard M., Grogan Charles H., Armbrecht Bernard H., Reid E. Emmet), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 14, 3730—3731 (англ.)

Морфолиды жирных к-т с 7—12 (особенно 8—10) С-атомами являются сильными горечами. При изменении в RC(=O)Q (I) длины радикала R и замене амина Q другими остатками активность уменьшается; $Q^1 = N(CH_2CH_2O{-}\ CH_2CH_2$, $Q^2 = N(CH_2)_6$, $Q^3 = N(C_2H_5)_2$, $Q^4 = N(C_3H_7)_2$. Морфолиды также более активны чем соответствующие пиперидиды. К р-ру морфолина в абс. эфире в присутствии триэтиламина при 0° и перемешивании добавили эквимолярное кол-во р-ра пеларгонилхлорида в эфире. Продукт р-ции фильтровали и промывали эфиром. Из эфир. р-ра выделили 94% морфолида пеларгоновой к-ты, т. кип. 105—114°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,4686, d_4^{25} 0,965. Аналогично получены и другие I (перечислены Q, т. кип. в °C/*мм*, n_D^{25}, d_4^{25}): C_4H_9, Q^1, 67—70/0,1, 1,4705, 0,960; C_5H_{11}, Q^1, 82—86/0,1, 1,4732, 1,000; C_6H_{13}, Q^1, 90—94/0,05, 1,4723, 0,989; C_7H_{15}, Q^1, 87—9 /0.02, 1,4712, 0,976; C_9H_{19}, Q^1, 148—152/0,1, 1,4705, 0,960; $C_{10}H_{21}$, Q^1, 20—21 (т. пл.), 1.4 10, 0,954; $C_{11}H_{23}$, Q^1, 23—24,5 (т. пл.), 1,4704, 0,937; $C_{13}H_{27}$, Q^1, 32—34 (т. пл.); $C_{15}H_{31}$, Q^1, 42—44 (т. пл.); $C_5H_{11}SCH_2$, Q^1, 128—132/0,3, 1,5023, 1,053; C_7H_{15}, Q^2, 93—96/0,01, 1,4754, 0,932; C_7H_{15}, Q^3, 80—82/0,15, 1,4482, 0,869; C_7H_{15}, Q^4, 92—96/0,1, 1,4501, 0,866; C_8H_{17}, $N(CH_2)_4$, 123—126/0,4, 1,4650, 0,923; C_8H_{17}, Q^2, 100—110/0,06, 1,4700, 0,922; C_8H_{17}, Q^3, 94—98/0,16, 1,4493, 0,866; C_8H_{17}, $N(n\text{-}C_3H_7)\ C_2H_5$, 104—108/0,15, 1,4498; C_8H_{17}, Q^4, 114—118/0,3, 1,4509, 0,862; C_9H_{19}, Q^2, 128—131/0,1, 1,4751, 0,919; C_9H_{19}, Q^3, 94—98/0,05, 1,4505, 0,873; C_9H_{19}, Q^4, 129—132/0,2, 1,4518, 0,865. Е. З.

6961. Синтез (+)-массоялактона. Кромби (Synthesis of (+)-massoialactone. Crombie L.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2535 (англ.)

Установлено, что выделенный из коры *Cryptocarya massoia* (сем. Lauraceae) (—)-массоялактон (Abe, J. Chem. Soc. Japan, 1937, 58, 246) и полученный синтетически (+)-децен-2-лактон-5 имеют одинаковое строение, что подтверждается близостью значений их физ. констант и совпадением ИК-спектров. Л. Ф.

6962. Изучение природных ацетиленовых соединений. XIV. Содержание 2-*транс*, 8-*транс*-декадиен-2,8-диин-4,6-ола-1 (*транс*, *транс*-матрикарианола) в растениях. Хольме, Сёренсен (Studies related to naturally occurring acetylene compounds. XIV. The occurrence of 2-*trans*; 8-*trans* deca-2: 8-diene-4:6-diyn-1-ol-*trans*:*trans*-matricarianol in nature. Holme Dagny, Sörensen Nils Andreas), Acta chem. scand., 1954, 8, № 1, 34—41 (англ.)

Установлено содержание 2-*транс*, 8-*транс*-$CH_3CH=CHC{\equiv}CC{\equiv}CCH{=}CHCH_2OH$ (I) (синтез см. Bruun T. и др., Acta chem. scand., 1951, 5, 1244) в виде его сложных эфиров в некоторых растениях. Из листьев и стеблей *Grindelia arenicola f. trichophora* Steyermark выделено эфир. масло, т. кип. 70°/0,001 *мм*, является ацетатом I (II), что подтверждено также УФ-спектром, в ИК-спектре $\lambda_{макс}$ 1745 и 1230 $см^{-1}$; при гидрировании в спирте над $Pd/BaSO_4$ поглощает 6 *молей* H_2 и превращается в *н*-децилацетат, т. пл. —16°. Омылением II получен I, очищен хроматографически, т. пл. 97—99° (из петр. эф.), 3,5-динитробензоат, т. пл. 126,5—128,2° (из ацетона-петр. эф.). Из корней указанного растения гонится с паром масло, в котором после перегонки доказано содержание 2-*цис*, 8-*цис*-$CH_3CH{=}CHC{\equiv}CC{\equiv}CCH{=}CHCOCCH_3$ (III) (ср. сообщение XIII, РЖХим, 1955, 46056) и эфира I: масло из цветов растения содержит по данным УФ-спектров ~7,7% II. Эфир. масло, выделенное из листьев и корней *Grindelia stricta* D. C., содержит немного II (по УФ-спектру); из обогащенной фракции с т. кип. ~70°/0,001 *мм* после омыления получен II, т. пл. 100,5—103,0° (из петр. эф.). Масло, полученное из наземных частей *Aster tripoleum* L., не содержит (по УФ-спектру) ацетиленовых соединений; из корней же получено эфир. масло, при перегонке его из фракции с т. кип. ~70°/0,001 *мм* после хроматографирования и омыления выделен I. В случае *Aster herreyi* A. Gray и *Aster ptarmicoides* (Nees) T. и G. не обнаружено ацетиленовых соединений, корни *Aster novae angliae* L., *Aster lautureanus* Tranchet и *Aster mongolicus* Frandet содержат III, все обследованные *Aster*, в том числе *Aster novi belgii* L. и, повидимому, все представители этого рода в наземных частях не содержат ацетиленовых соединений. Сообщение XIII см. РЖХим, 1955, 46056. Я. К.

6963. Изучение природных ацетиленовых соединений. XV. Выделение *транс*-лахнофиллум эфира из *Bellis perennis* L. Хольме, Сёренсен (Studies related to naturally occuring acetylene compounds. XV. The isolation of *trans*-lachnophyllum ester from *Bellis perennis* L. Holme Dagny, Sörensen Nils Andreas), Acta chem. scand., 1954, 8, № 2, 280—283 (англ.)

Из эфирного масла *Bellis perennis* L. выделен *транс*-лахнофиллум эфир (I) и лахнофиллол строения $CH_3(CH_2)_2C{\equiv}CC{\equiv}CCH{=}CHCH_2OH$ (II). Эфирное масло (1,3 *г*), полученное из корней растения при перегонке с острым паром, хроматографируют из р-ра в петролейном эфире на Al_2O_3 и вымывают смесями петролейного эфира с 10, 25, 50 и 75% C_6H_6 и чистым C_6H_6 (фракция А). Наибольшее кол-во I вымывается смесью петролейного эфира с 50% C_6H_6, эту фракцию еще дважды последовательно хроматографируют на Al_2O_3 и каждый раз вымывают смесью петролейного эфира с 40% C_6H_6 (фракция Б) и 60% C_6H_6. Из фракции Б после перегонки при $2 \cdot 10^{-4}$ *мм* выделяют I, выход 2,8 *мг*, т. пл. 16—17° (из разб. сп.), идентичный по т-ре плавления и УФ-спектру с синтетич. образцом

XUM

(приведены кривые УФ-спектров синтетич. образца и I, выделенного из масла). Из фракции А после перегонки выделяют фракцию с т. кип. 73—100°/0,0001 *мм*, обогащенную II. Для идентификации II получен УФ-спектр синтетич. II: $\lambda_{макс}$ в А (в скобках $E_1^{1\%}{}_{см}$) 2825 (1320), 2665 (1480), 2520 (990), 2395. Фракцию, обогащенную II, омыляют при 0° водноацетоновым р-ром NaOH в атмосфере N_2. Омылившаяся и неомылившаяся части не имеют резких максимумов в УФ-спектре, но после стояния (несколько недель) при —17° в гексановом р-ре из омылившейся части выпадает *транс*-лахнофилловая к-та (III), выход 1,4 *мг*, т. пл. 120—122,5°, УФ-спектр (в гексане) 3045, 2863, 2710, 2565 А, идентична III, полученной омылением метилового эфира III. Л. Х.

6964. Изучение природных ацетиленовых соединений. XVI. Космен — конъюгированный тетраен, выделенный из эфирного масла *Cosmos bipinnatus*. Сёренсен, Сёренсен (Studies related to naturally occurring acetylene compounds. XVI. A conjugated tetraene — cosmene — from the essential oil of *Cosmos bipinnatus*. Sörensen Jörgine Stene, Sörensen Nils Andreas), Acta chem. scand., 1954, 8, № 2, 284—291 (англ.)

Из эфир. масла *Cosmos bipinnatus* выделен углеводород космен строения $CH_2=C(CH_3)CH=CHCH=C(CH_3)CH=CH_2$ (I), имеющий *транс*-конфигурацию. Эмпирический состав I определен по анализу аддукта (II), образующегося при присоединении 2 *молей* малеинового ангидрида (III) к I. Строение и конфигурация I установлены по ИК-спектру. Эфир. масло получают из цветов, корней и зеленых частей растения при перегонке с паром в атмосфере азота в отсутствие света; выход эфир. масла из цветов 0,2%, из зеленых частей растения 0,07%, из корней 0,04%; содержание I в масле 20—40%. Р-р фракции с т. кип. ~30°/0,3 *мм* в петролейном эфире хроматографируют на деактивированной Al_2O_3, вымывают петролейным эфиром, хроматографические фракции, обогащенные I, объединяют, перегоняют, перекристаллизовывают из петролейного эфира при —70° и после перегонки получают I, т. пл. —2 — 1°, n_D^{20} 1,584, очень нестоек, $\lambda_{макс}$ (в гексане в А, в скобках ε): 3100 (42 750), 2965 (47 500), 2838 (30 000), 2730 (16900), ИК-спектр: 847, 879—889, 958—960, 986, 1295, 1372, 1572, 1627, 1787 $см^{-1}$. Приведены кривые УФ- и ИК-спектров I. Из эквимолекулярных кол-в I и III после стояния (3 часа) в р-ре C_6H_6 образуется моноаддукт, представляющий собой, вероятно, смесь изомеров, т. кип. 90—95°/0,0005 *мм*, $\lambda_{макс}$ (в гексане) 2300 А (ε 7350). Приведена кривая УФ-спектра моноаддукта. Для получения II 0,4 *г* I отгоняют при 0,3 *мм* в замороженный р-р 1,5 *г* III в C_6H_6, медленно оттаивают, пропускают в р-р ток N_2, оставляют в атмосфере N_2 на 12 час. и после отгонки избытка II и жидкой части в высоком вакууме (т-ра не выше 90°) получают II, т. пл. 198—199° (из ацетона-петр. эф.). Приведена кривая УФ-спектра аддукта II, определенная в гексане. Л. Х.

6965. Синтез грибами полиацетиленов, типа выделенных из *Compositae*. Бью-Лок, Джонс, Тернер (Production of *Compositae*-type polyacetylenes by a fungus. Bu'Lock J. D., Jones E. R. H., Turner W. B.), Chemistry and Industry, 1955, № 24, 686 (англ.)

Исследовались в-ва, выделенные из выращенных в искусств. среде *Polyporus anthracophilus* Cke. При хроматографировании на Al_2O_3 и вымывании эфиром C_6H_6 (1 : 1) выделен *транс-транс*-декадиен-2,8-диин-4,6-ол-1 (матрикариенол) (I) (Bruun и др., Acta chem. scand., 1951, 5, 1244), т. пл. 107—108°, при гидрировании которого получен *н*-деканол. I преобладает в среде культуры, а в экстракте мицелия преобладает метиловый эфир декадиен-2,8-диин-4,6-овой к-ты (II), т. пл. 63°, который хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6-петр. эфиром (1 : 4). В ИК-спектре имеются линии α,β-ненасыщ. сложного эфира и двух двойных *транс*-связей. При гидрировании и гидролизе II получают CH_3OH и $CH_3(CH_2)_8COOH$. При восстановлении II $LiAlH_4$ при — 50° получают I. Кроме II, из среды культуры выделяют декадиен-2,8-диин-4,6-дикарбоновую-1,10 к-ту и ряд в-в неустановленного строения с такой же длиной цепи. Наличие I и II в *Compositae* и в *P. anthracophilus* указывает на то, что в грибах и высших растениях протекают одни и те же процессы дегидрирования. Н. Ш.

6966. Изотиоцианаты. XI. 4-метилтиобутилизотиоцианат — новое природное горчичное масло. Кер, Гмелин (*iso*-Thiocyanates XI. 4-methylthiobutyl *iso*-thiocyanate, a new naturally occurring mustard oil. Kjaer Anders, Gmelin Rolf), Acta chem. scand., 1955, 9, № 3, 542—544 (англ.)

Из семян *Eruca sativa* Mill. сем. крестоцветных (Cruciferae), выделен 4-метилтиобутилизотиоцианат (I), охарактеризованный получением N-4-метилтиобутилтиомочевины (II) и описанный ранее N-(4-метилтиобутил)-N'-бензилтиомочевины (III). I входит в состав глюкозида, названного авторами глюкоэруцином, и присутствует в семенах *Iberis sempervirens* L., *Vesicaria utriculata* L. и *V. sinuata* Poir., а также, повидимому, в *Matthiola annua* R. Br., различных видах *Cheiranthus* и *Brassica oleracea* L., и в корнях *Hesperis matronalis* L. и *Farsetia clypeata* R. Br. III, по мнению авторов, идентично с соединением $C_{10}H_{25}N_3S_3$, описанным ранее (Sudborough J. J. и др., J. Indian Inst. Sci., 1926, 9A, 25; Chem. Zentr., 1946, II, 2729). Содержание I в семенах (аргентометрически) 1,4%, выход II, после выдерживания семян с водой (35°, 3 часа) и отгонки I паром в водн. NH_3, 1%, т. пл. 53° (из этилацетата-петр. эф.). При хроматографировании на бумаге получены следующие данные: $R_{ph}=0{,}97$ (хлф.); $R_f=0{,}82$ (пиридин-*н*-$C_5H_{11}OH$-вода; 35 : 35 : 30); 0,13 (C_7H_{16}-90%-ная $HCOOH$-*н*-C_4H_9OH; 20 : 20 : 15); 0.76 (р-рители те же; 20 : 10 : 22). Р-р 6,3 *г* 4-метилтиобутиламина в 45 *мл* воды смешивают с р-ром 6,1 *г* тиофосгена в 50 *мл* $CHCl_3$ и к смеси прибавляют 30 мин. 76 *мл* 1,4 н. NaOH, выход I 60%, т. кип. 136°/12 *мм*. I в спирте насыщают NH_3 и через 3 дня (~20°) получают II, т. пл. 53° (из воды, затем $CHCl_3$ и петр. эф.). Из 615 *мг* III и 735 *мг* бензиламина в 3 *мл* спирта (18 час., 40°) получают III, выход 900 *мг*, т. пл. 77—78° (из этилацетата-петр. эф.). Сообщение X см. РЖХим, 1955, 31784. В. А.

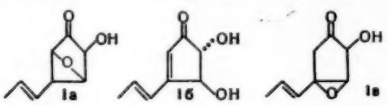
6967. Изотиоцианаты. XIII. Метилизотиоцианат, новое природное горчичное масло, присутствующее в семенах каперсовых в виде глюкозида глюкокаппарин. Кер, Гмелин, Ларсен (*iso*-Thiocyanates XIII. Methyl *iso*-thiocyanate, a new naturally occurring mustard oil, present as glucoside (glucocapparin) in capparidaceae. Kjaer Anders, Gmelin Rolf, Larsen Ivan), Acta chem. scand., 1955, 9, № 5, 857—858 (англ.)

Метанольные экстракты семян 9 видов *Cleome*, а также *Gynandropsis gynandra* хроматографировали на бумаге в нисходящем токе р-рителя (*н*-бутанол-CH_3COOH вода, 4 : 1 : 3) (см. РЖХим, 1954, 14707). Во всех случаях обнаружен глюкозид с низким R_f, названный глюкокаппарином (I), и отщепляющий метилизотиоцианат (II). Из 125 *г* семян *C. spinosa* Jacq обработкой мирозиназой с отгонкой II водяным паром в водн. NH_3 получено 290 *мг* N-метилтиомочевины. Обычно вместе с глюкозидом I присутствуют также

и другие глюкозиды, содержащие нелетучие горчичные масла. В. Н.

6968. Строение и стереохимия терреина. Б р т о н, М и л л е р (The constitution and stereochemistry of terrein. B a r t o n D. H. R., M i l l e r E.), J. Chem. Soc., 1955, March, 1028—1029 (англ.)

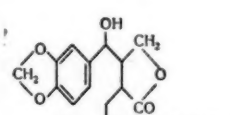
В согласии со спектральными данными и хим. свойствами из трех возможных структур терреина (I) (Ia, Iб, Iв) авторы считают наиболее вероятной Iб. УФ-спектр I (в хлф.) ($\lambda_{макс}$ 275, 342 *мμ* (ε 26 000, 130) характерен для диеноновой системы в Iб. ИК-спектр I (в хлф.) 3620, 3420 (характерно для OH), 1700, 1640, 1575 (CO <), 967 *см*$^{-1}$ (*транс*-CH = CH —). 2,4-динитро-



фенилгидразон I (II) дает диацетат (III), ИК-спектр III (в $CHBr_3$): 3350 (NH), 1742, 1225 (CH_3CO, интенсивность полосы указывает на две группы), 967 *см*$^{-1}$. Путем последовательного ацетилирования, озонирования и этерификации из I получают известный *п*-бромфенацилоый эфир D-ди-O-ацетилвинной к-ты (IV). Ацетилированием II смесью $(CH_3CO)_2O + C_5H_5N$ (20°,14 час.) получают III, т. пл. 195—196° (из CH_3OH-этилацетата), $[\alpha]_D$ — 613° (*с* 0,53; хлф.), $\lambda_{макс}$ (в хлф.) 391 *мμ* (ε 38 700). 250 *мг* I ацетилируют аналогично II, полученный ацетат без очистки озонируют в 100 *мл* CCl_4 при — 20° в течение 2,5 часа и затем нагревают 30 мин. Смесь точно нейтрализуют р-ром 0,87 н. KOH (фенолфталеин), к отделенному водн. слою добавляют 2 *мл* 30%-ной H_2O_2 и через 10 мин. избыток H_2O_2 разрушают платиной. Профильтрованную жидкость упаривают в вакууме при pH 7, остаток растворяют в 20 *мл* 50%-ного спирта и после двухчасового кипячения (2 часа) с 1,38 *г* *п*-$BrC_6H_4COCH_2Br$ получают 54 *мг* IV, который существует в двух кристаллич. модификациях: с т. пл. 175—176° (из хлф.-CH_3OH) и 159—161° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ — 8,7° (*с* 2,24; хлф.). Л. Л.

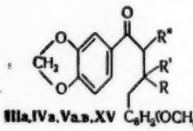
6969. Подофиллотоксин и пикроподофиллин. II. Синтез аналогов с открытой цепью. Д р е й к, Т ь ю м л е р (Podophyllotoxin and picropodophyllin. II. The synthesis of an open-chain analog. D r a k e N a t h a n L., T u e m m l e r W i l l i a m B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1204—1209 (англ.)

Описан синтез α-(3,4,5-триметоксибензил)-β-(α′-окси-3,4-метилендиоксибензил)-бутиролактона (Ia), являющегося аналогом с открытой цепью подофиллотоксина (II). Схема синтеза: (IIIa) → (IVa) → (Va) → (Vв) → → (VIa) → Ia. Получение IIIa описано ниже. Параллельно осуществлен синтез α-бензил-β- (α′-оксибензил)-бутиролактона (Iб) — незамещ. аналога II по схеме: (IIIб) → (IVб) → (Vб) → (VIб) → Ia. Методики, разработанные для пути б, с небольшими изменениями использованы в синтезе Ia. Для получения IIIб к 0,10 моля Mg, 2,5 *мл* абс. спирта и 0,25 *мл* CCl_4 прибавляют 0,10 моля бензилмалонового эфира (т. кип. 100°/0,03 *мм*, n_D^{22} 1,4862) в 10 *мл* абс. спирта, нагревают 1,5 часа, приливают 150 *мл* C_6H_6 и отгоняют избыток спирта. Полученный р-р Mg-производного смешивают с 0,10 моля фенацилбромида в 125 *мл* C_6H_6, через 7 дней подкисляют 10%-ной H_2SO_4, бензольный р-р упаривают,



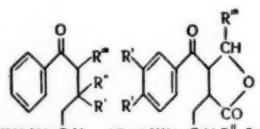
осадок перекристаллизовывают из 400 *мл* петр. эфира, выход IIIб 81%, т. пл. 75—77°. IIIa получен следующим образом: 0,1 моля этилового эфира 3,4,5-триметоксибензойной к-ты (VII — к-та) восстанавливают с помощью 50 *мл* 2,1 *M* $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (2 часа кипячения под N_2), выход 3,4,5-триметоксибензилового спирта (VIII) 79%, т. кип. 115—120°/0,03 *мм*. Если восстанавливать VII, то выход VIII составляет 58%, т. кип. 115—120°/0,02 *мм*, n_D^{25} 1,5431. 0,0785 моля VIII с 0,079 моля $SOCl_2$ в C_6H_6 (сначала на холоду, затем 1 час кипячения) в присутствии 0,08 моля диметиланилина дают 3,4,5-триметоксибензилхлорид (IX), выход 76%, т. кип. 110°/0,1 *мм*, т. пл. 60—62° (из петр. эф.). Для получения IX выгоднее использовать неочищ. VIII. 0,606 моля IX в 350 *мл* малонового эфира (X) прибавляют 1 час к Na-X (из 0,61 моля NaH и 550 *мл* X) и нагревают 20 час. при 105—110°, избыток X отгоняют, остаток перекристаллизовывают из 2,5 *л* петр. эфира, выход 3,4,5-триметоксибензилмалонового эфира (XI) 84%, т. пл. 78,0—79,0°. XI синтезирован также другим путем: 3,4,5-триметоксибензальдегид (XII) с X в присутствии пиридина и капроновой к-ты дает 3,4,5-триметоксибензилиденмалоновый эфир (74%, т. пл. 69,2—70,4° (из петр. эф.), димеризуется через 20 месяцев), который гидрированием над Pt (из PtO_2) превращают в XI. К 0,3 моля 3,4-метилендиоксиацетофенона (Walker H. G., Hauser C. R., J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 1386) в 1,5 *л* эфира прибавляют 0,30 моля Br_2 (~ 0°, 40 мин.) и получают α-бром-3,4-метилендиоксиацетофенон (XIII), выход 77%, т. пл. 90—92,5°. 0,23 моля XIII в 1 *л* C_6H_6 конденсируют с 1 *экв* C_2H_5OMg-XI, как описано при синтезе IIIб. Бензольный р-р упаривают, осадок перекристаллизовывают из 2 *л* 50%-ного спирта и получают IIIa, выход 76%, т. пл. 104—105°. Омыление IIIб и IIIa (KOH в абс. спирте) приводит к IVб, т. пл. 168—170° (разл.) и IVa·$2H_2O$, т. пл. 132—133° (из этилацетата-петр. эф.) Неочищ. влажные IVб и IVa нагреванием (IVa при 150°) превращают соответственно в Vб, выход 82,5% (в расчете на взятый IIIб), т. пл. 173—174,5° (из водн. CH_3COOH); метиловый эфир, т. пл. 68,2—69,0°, и в Va, выход 84,5% (в расчете на IIIa) т. пл. 133,8—135,4° (из этилацетата-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 144—145° (из сп.), метиловый эфир, т. пл. 91,0—92,5° (из того же р-рителя), этиловый эфир, т. пл. 117—118° (из сп.). 0,0265 моля Vб в 31,7 *мл* 0,926 н. NaOH смешивают с 2,40 *мл* 37%-ного CH_2O, через 48 час подкисляют разб. HCl, вязкий осадок растворяют в C_6H_6 и хроматографируют на кремневой к-те с промыванием C_6H_6, выход некристаллич. VIб 86,5%. В-во растирают с ранее полученным кристаллич. изомером в присутствии смеси C_6H_6-петр. эфир (35 : 50) и получают рацемат, выход 32,5%, т. пл. 108,0—110,0°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 197—199°. Если для оксиметилирования берут 12 *экв* CH_2O, то образуются ~ равные кол-ва VIб и (XIV). 0,040 моля Va смешивают с 4,5 *мл* формалина и 48 *мл* 0,926 н. NaOH, через 44 часа подкисляют, вязкий осадок растирают с эфиром и получают Vв, выход 63%, т. пл. 135—137° (разл., из этилацетата-петр. эф.). Vв нагреванием при 150° превращают в VIa, выход 90% (после перекристаллизации из спирта), т. пл. 141,0—143,0°. 0,0085 моля кристаллич. VIб в 50 *мл* спирта восстанавливают 20 мин. с 0,5 *г* 10%-ного Pd/C при обычных т-ре и давлении, р-р упаривают и получают Iб, выход 49%, т. пл. 150—160°; перекристаллизация из спирта или из смеси C_6H_6 и петр. эфира не улучшает т-ру плавления. Iб с такой же т-рой плавления получают при гидрировании VIб в циклогексане. При восстановлении (Pd/C, спирт. р-р, 6 час.) некристаллич. VIб образуется изомерный Iб, выход 28%,

т. пл. 103,0—103,6° (из C_6H_6-петр. э.). 4,14 *г* **VIa** восстанавливают 3,5 часа с 1,3 *г* Pd/C в 50 *мл* спирта, продукт р-ции (3,5 *г*) оставляют на несколько дней при —20° с 45 *мл* этилацетата и 60 *мл* петр. эфира и получают **Ia** (72%), после двух перекристаллизаций выход 53%, т. пл. 104—108°, ИК спектр: 2,80 μ (OH-группа) и 5,67 μ (C=O-группа γ-лактона). Гидрирование некристаллич. фракции выделенной при получении



IIIa,IVa,Va,в,XV $C_6H_3(OCH_3)_3$-3,4,5

IIIa R = R′ = $COOC_2H_5$, R″=H;
IVa R = R′ = COOH, R″=H;
Va R = COOH, R′=R″=H;
Vв R=COOH, R′=H, R″=CH_2OH;
XV R=H, R′=COOH, R″=CH_3.



IIIб,IVб,Vб C_6H_5 **VIa,б,XIV** $C_6H_2R''_3$-3,4,5

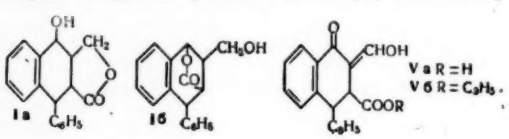
IIIв R′=R″ = $COOC_2H_5$, R‴=H; **IVв** R′=R″ = COCH, R‴=H; **Vв** R′ = COOH, R″=R‴=H; **VIв** R′ = R″=R‴=H; **VIa**, 2R′= = O—CH_2—O, R″ = OCH_3, R‴=H; **XIV** R′=R″=H, R‴ = CH_2OH.

Vв, не приводит к **Ia**: получена кислота (**XV**), выход 13%, т. пл. 166—167°, строение которой подтверждено ИК-спектром. Восстановление 3,4,5-триметоксибензоилмалонового эфира (т. пл. 90,5—91,5°) с Pd/C в абс. спирте при ~20° и 2,5 *am*, а также с Pt (из PtO_2) приводит не к ожидаемому **XI**, а соответственно к **XII**, выход 94%, и **VIII**, выход 68%. **VIII** при нагревании 3 часа с 10%-ной H_2SO_4 частично превращается в 1,2,3,5,6,7-гексаметокси-9,10-дигидроантрацен, т. пл. 201,5—203°. При гидрировании 1,0 *г* **IIIa** (Pd/C, спирт. р-р, ~20°, атмосферное давление) образуется, повидимому, α-(3,4,5-триметоксибензил)-α-карбэтокси-γ-(3′,4′-метилендиоксифенил)-бутиролактон, выход 0,3 *г*, т. пл. 146—147,5° (из сп.). **Va** восстанавливают с помощью $NaI·H_4$ и получают α-(3,4,5-триметоксибензил)-γ-(3′,4′-метилендиоксифенил)-бутиролактон, выход 30%, т. пл. 95,5—97,5° (из водн. сп.). Фенацилбромид с C_2H_5OMg-**X** дает фенацилмалоновый эфир и дифенацилмалоновый эфир, т. пл. 120,0—121,9°. Сообщение I см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 201.

В. З.

6970. Подофиллотоксин и пикроподофиллин. III. Синтез незамещенного аналога. **Дрейк, Тьюмлер** (Podophyllotoxin and picropodophyllin. III. The synthesis of a stripped analog. Drake Nathan L., Tuemmler William B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1209—1212 (англ.)

Синтезирован лактон 1-окси-2-оксиметил-4-фенилтетралинкарбоновой-3 к-ты (**I**, **а** или **б**), являющийся незамещ. аналогом подофиллотоксина Система, отвечающая **Iб**, не исключена, хотя она и более напряжена по сравнению с **Ia**. Это подтверждается тем, что *цис*-1-окси-4-фенилтетралинкарбоновая-3 к-та (**II**) способна пре-



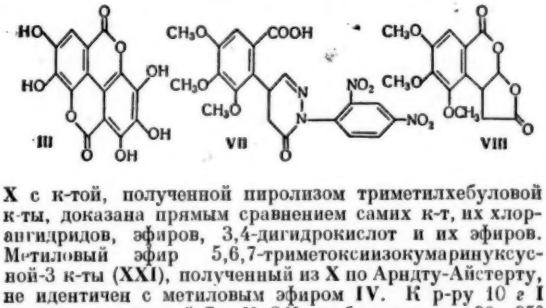
Ia C_6H_5 **Iб** C_6H_5 **Va** R=H **Vб** R=C_6H_5.

вращаться в лактон 4-фенил-3-карбэтокситетралон-1 (**III**) легко конденсируется с $HCOOC_2H_5$ (**IV**) под влиянием CH_3ONa, образуя (**Va** и **б**). В противоположность этому, аналог **III** с открытой цепью (см. **Vб** предыдущ. реф.) при действии **IV** (в присутствии CH_3ONa, NaH или *трет*-C_4H_9OK) дает лишь следы енола. Это различие авторы объясняют тем, что в кетонах с открытой цепью в силу нежесткой структуры молекулы имеется сравнительно большее пространственное препятствие. Влияние пространственного фактора на р-цию конденсации подтверждено тем, что этиловый эфир β-бензоилпропионовой к-ты легко реагирует с **IV**, превращаясь в соответствующий енол (выход 50%), тогда как этиловый эфир α-метил-β-бензоилпропионовой к-ты (**VI**) дает лишь 8% енола. Моноэтиловый эфир бензгидрилиденянтарной к-ты восстанавливают по описанному методу (Schwenk E. и др., J. Organ Chem., 1944, 9, 175) с одновременным гидролизом. После перекристаллизации из C_6H_6-этилацетата получают бензгидрилянтарную к-ту (**VII**) в виде двойного соединения с 1:2 C_6H_6, выход 86%, т. пл. 184—187°, **VII** циклизуют (Hewitt C. L., J. Chem. Soc., 1936, 596) в **III**, выход 37%, т. пл. 211—213°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл 267—268° (разл., из этилацетата). 6,38 *г* **III** в 100 *мл* C_6H_6 прибавляют под N_2 к 3,21 *г* **IV** и 2,34 *г* CH_3ONa (свободного от CH_3OH) в 25 *мл* C_6H_6, через 40 мин. смешивают с водой, водн. слой подкисляют в присутствии эфира, из эфирного слоя выделяют **Vб**, выход 86% (87%-ной чистоты, определено титрованием щелочью). Если р-цию вести при 5°, ~12 час, то образуется **Va**, выход 61%, т. пл. 190—191° (из C_6H_6-петр. эф.). 0,40 *г* **Va** в р-ре NaOH смешивают с 0,3 *г* $NaBH_4$, через 12 час. подкисляют, осадок перекристаллизовывают из смеси этилацетата и петр. эфира, выход 4-фенил-2-оксиметил-1-окситетралинкарбоновой-3 к-ты (**VIII**) 45%, т. пл. 188—189,5° (разл.). **VIII** при нагревании (195°, 5—10 мин.) превращается в **I**, т. пл. 240—243° (из 50%-ной CH_3COOH). Восстановление **Vб** с помощью $NaBH_4$ в абс. спирте (5 дней, ~20°) приводит к этиловому эфиру **VIII**, выход незначительный, т. пл. 128—131,5° (из C_6H_6-петр. эф.). 2,94 *г* 4-фенил-3-карбэтокситетралона-1 нагревают с 30 *мл* 1 *М* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в *изо*-C_3H_7OH до прекращения отгонки ацетона (4 часа) через короткую колонку, р-ритель удаляют, остаток подкисляют разб. HCl, извлекают эфиром и получают 4-фенил-3-карбэтокси-1-окситетралин, т. пл. 116—117°, который без очистки омыляют в **II**, выход 70%, т. пл. 163—165° (разл., из этилацетата-петр. эф.). 0,716 *г* **II** нагревают несколько минут при 180°, растворяют в эфире, промывают р-ром $NaHCO_3$ и выделяют 0,53 *г* лактона **II**, т. пл. 126—128° (сублимирован при 110°/0,01 *мм*); при омылении образует *цис*-**II**, т. пл. 169—170° (разл.). Подкислением бикарбонатного р-ра осаждено 0,09 *г* *транс*-**II**, т. пл. 191—193° (из этилацетата-петр. эф.). **VI** получен этерификацией к-ты (спирт. р-р HCl, ~20°, 24 часа), выход 85%, т. кип. 93°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,5060, d_{25}^{25} 1,0733. В. З.

6971. Хебулиновая кислота. Часть III. Окисление эллаговой и флавэллаговой кислот и синтез некоторых производных изокумарина. **Хейуэрт, Пиндред, Джефрис** (Chebulinic acid. Part III. Oxidation of ellagic and flavellagic acids and the synthesis of some isocoumarin derivatives. Haworth R. D., Pindred H. K., Jefferies P. R.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3617—3625 (англ.)

При окислении эллаговой к-ты (**I**) H_2O_2 (**II**) получена смесь алифатич. к-т. Флавэллаговая к-та (**III**) при окислении **II** дает 5,6,7-триоксиизокумаринуксусную-4 к-ту (**IV**), выход 20%. Каталитич. восстановлением **IV** получено 3,4-дигидропроизводное, метилированием **IV** диазометаном и последующим гидролизом — 5,6,7-триметоксиизокумаринуксусная-4 к-та (**V**), которая титруется на холоду как одноосновная к-та. Теплая щелочь разрывает лактонное кольцо **V** с образованием β-(6-

карбокси-2,3-4-триметоксифенил)-β-формилпропионовой к-ты (VI). $K_3Fe(CN)_6$ окисляют IV в 3,4,5-триметоксифталевую к-ту, следовательно, пирогаллольное кольцо в III остается незатронутым при окислении II. Получены диметиловый эфир и О-еноляфир VI и 2,4-динитрофенилгидразон VI строения (VII). При возгонке VI образуется дилактон (VIII). Декарбоксилированием V над медью при 300° получен 5,6,7-триметокси-4-метилизокумарин (IX). Изучение хим. р-ций и УФ-спектров V ($\lambda_{макс}$ 2450 A lgε 4,48), IX (3300 A, lgε 3,50) и 5,6,7-триметоксиизокумаринкарбоновой-3 к-ты (X) (2580 A, lg ε 4,52) подтверждает, что продуктом окисления III является IV, а не 5,6,7-триокси-4-метилизокумаринкарбоновая-3 к-та (XI), что можно было предположить, исходя из строения III и получения IX. Попытки синтеза IV не удались. Получен этиловый эфир 5,6,7-триметоксиизокумаринкарбоновой-4 к-ты (XII), но он не гидролизуется ни к-той, ни щелочью. Восстановлением XII и гидролизом получена 3,4-дигидро-5,6,7-триметоксиизокумаринкарбоновая-4 к-та (XIII). Получить хлорангидриды XII и XIII не удалось, тогда как X и ее 3,4-дигидропроизводное дают их легко. Не удалось синтезировать IV на основе 2,3,4-триметокси-6-карбометоксибензилцианида (XIV). Вместо метилового эфира 2-хлорметил-3,4,5-триметоксибензойной к-ты хлорметилированием метилового эфира 3,4,5-триметоксибензойной к-ты (XV) получен 7-хлорметил-4,5,6-триметоксифталид (XVI). Этиловый эфир γ-хлорацетоуксусной к-ты не конденсируется с галлатом К или Ag. Конденсацией хлорметилпропилкетона (XVII) с галлатом К получен 2-оксопентил-3,4-5-триоксибензоат (XVIII), но превратить его в производное изокумарина не удалось. Этиловый эфир гомофталевой к-ты (XIX) конденсируется с этилоксалатом с образованием продукта, который легко циклизуется в диэтиловый эфир 5,6,7-триметоксиизокумариндикарбоновой-3,4 к-ты (XX), при гидролизе дающий X. Этиловый эфир X (т. пл.118°) отличается от XII (т. пл. 106°). Идентичность

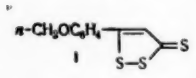


III VII VIII

X с к-той, полученной пиролизом триметилхебуловой к-ты, доказана прямым сравнением самих к-т, их хлорангидридов, эфиров, 3,4-дигидрокислот и их эфиров. Метиловый эфир 5,6,7-триметоксиизокумаринуксусной-3 к-ты (XXI), полученный из X по Арндту-Айстерту, не идентичен с метиловым эфиром IV. К р-ру 10 *г* I в воде, содержащей 7 *г* NaOH, добавляют при 90—95° II (62,5 *мл* на 100 объемов). Охлажд. льдом р-р насыщают SO_2 через 3 часа. Фильтрат экстрагируют 2 дня эфиром, полученное после отгонки эфира, из нескольких опытов, масло (17 *г*) растворяют в 100 *мл* ацетона, метилируют CH_2N_2 (из 60 *г* нитрозоэтилмочевины) и доказывает наличие щавелевой, уксусной, янтарной и этан-1,2,2-трикарбоновой к-т, т. пл. 156—157° (из этилацетата). III получают персульфатным окислением галловой к-ты (J. Chem. Soc., 1906, 89, 251) и очищают гидролизом ее пентаацетильного производного с т. пл. 317—319°. К р-ру 16 *г* III в 600 *мл* 4%-ного р-ра KOH добавляют II (15 *мл* на 100 объемов), т-ру поднимают до 38° и оставляют на 7 дней при ~20°. После подкисления и отделения неокисленой III (4 *г*) фильтрат экстрагируют 2 дня эфиром, из которого выделяют масло и 2,5 *г* моногидрата IV, т. пл. 280—290° (разл., из воды), т-ра плавления метилового эфира V (из IV и CH_2N_2) 122—123° (иглы, из CH_3OH), при медленной кристаллизации получают призмы, т. пл. 125—126°; при гидролизе 1 *г* последнего конц. HCl получают 0,8 *г* V, т. пл. 210—211° (из воды или CH_3OH), хлорангидрид (действие $SOCl_2$), т. пл. 124—125° (из бзл.), амид, т. пл. 230—231° (из воды), этиловый эфир, т. пл. 138—139° (из сп.). 0,65 *г* V нагревают при 100° 18 час. в запаянной трубке с 15 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в CH_3OH и получают 5,6,7-триметоксиизокарбостирилуксусную-4 к-ту, т. пл. 242—244° (из CH_3COOH). 0,9 *г* метилового эфира V, в 30 *мл* CH_3COOH гидрируют в присутствии 0,9 *г* 25%-ного Pd/C при 50°, получают метиловый эфир 3,4-дигидро-5,6,7-триметоксиизокумаринуксусной-4 к-ты, т. кип. 215—220° (баня)/0,1 *мм*, т. пл. 74—75° (из CH_3OH), гидролизом которого 6%-ным р-ром KOH получают к-ту, т. пл 177—178° (из воды). 1 *г* метилового эфира V нагревают 2 часа с 40 *мл* 5%-ного р-ра KOH в CH_3OH, выделяют 0,7 *г* VI, т. пл. 167—169° (разл., из воды); VI при нагревании 5 час. с HCl (1 : 3,2) дает V, т. пл. 210—211°. При окислении VI $K_3Fe(CN)_6$ получают 3,4,5-триметоксифталевую к-ту, ангидрид, т. пл. 144°, N-метиламид, т. пл. 127°; т. пл. VII 281—282° (из CH_3COOH), т-ра кипения диметилового эфира VI (действием CH_2N_2 30 мин.) 220—225° (баня)/0,1 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 123° (из CH_3OH); метиловый эфир енольной формы VI, полученный обработкой VI избытком CH_2N_2 в течение 24 час., имеет т. пл. 78—79° (из CH_3OH). VIII получают нагреванием VI или при 175°/0,5 *мм* или с $(CH_3CO)_2O$ в течение 40 час., т. пл. 139—140° (из воды). 1 *г* V нагревают 1 час с Cu-порошком при 280—300°, получают 0,1 *г* IX, т. пл. 93—94° (из CH_3OH). Смесь 9,2 *мл* хлорацетона, 18,8 *г* галловой к-ты, 6,8 *г* K_2CO_3, 140 *мл* воды и CH_3OH (до образования прозрачного р-ра) нагревают 5 час., получают 11,5 *г* ацетонилгаллата, т. пл. 155—156° (из бзл.-петр. эф.). 2 *г* последнего оставляют с 40 *мл* 80%-ной H_2SO_4 при 0° на 20 час.; смесь разлагают льдом, получают 5,6,7-триокси-4-метилизокумарин, т. пл. 260—280°, который с CH_2N_2 дает IX, идентичный с полученным из III. Смесь 10,5 *г* 3,4,5-триметоксибензойной к-ты, 3,4 *г* K_2CO_3, 4,6 *г* хлорацетона, 70 *мл* воды и CH_3OH нагревают 4 часа, получают 7,2 *г* ацетонил-3,4,5-триметоксибензоата, т. пл. 83—84° (из водн. CH_3OH); не изменяется при обработке 80%-ной H_2SO_4 (0°, 7 дней). Из 5 *г* бутирилхлорида и CH_2N_2 (из 40 *г* нитрозометилмочевины) с последующей обработкой HCl получают 4,8 *г* XVII (лакриматор), т. кип. 153—155°/753 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 138—139° (из сп.). Смесь 2,2 *г* XVII, 2,5 *г* галловой к-ты, 0,9 *г* K_2CO_3, 30 *мл* воды и CH_3OH кипятят 4 часа, получают 2,1 *г* XVIII, т. пл. 141—142°. Смесь 21 *мл* $HCOOC_2H_5$ и 28 *г* этилового эфира 6-карбэтокси-2,3,4-триметоксифенилуксусной к-ты добавляют к C_2H_5OK (из 4,9 *г* K и 7,2 *мл* сп.). Через день добавляют воду, подкисляют и экстрагируют эфиром; циклизацией формильного производного при нагревании (20 мин. ~100°) с 1 *мл* конц. HCl получают 5 *г* XII, т. пл. 105—106° (из сп.). 0.77 *г* XII в 50 *мл* CH_3COOH встряхивают с 0,08 *г* 25%-ного Pd/C в токе H_2 при 50° в течение 10 дней. После гидролиза получено 0,4 *г* XIII, т. пл. 160—161° (разл., из 50%-ной CH_3COOH); метиловый эфир β-окси-α-(2,3,4-триметокси-6-карбметоксифенил)-пропионовой к-ты, т. пл. 110° (разл., из CH_3OH). Р-р 4,7 *г* XVI в 30 *мл* спирта добавляют к р-ру 1,7 *г* NaCN в 10 *мл* воды, нагревают 3 часа, разбавляют равным объемом разб. HCl и выделяют 3,6 *г* 7-цианометил-4,5,6-триметоксифталида, т. пл. 105—106° (из CH_3OH). Гидролизом 1 *г* цианида 20%-ным р-ром KOH было получено 0,9 *г* 7-карбоксиметил-4,5,6-триметоксифталида, т. пл. 124—125° (из воды). 1,5 *г* XVI кипятят с 50 *мл* 5%-ного р-ра NaOH 3 часа и выделяют 0,8 *г* 7-оксиметил-4,5,6-триметоксифталида, т. пл. 87—88°

(бзл.-петр. эф.). Хлорметилированием 1 *г* 4,5,6-триметоксифталида 0,7 *мл* 40%-ного CH_2O и 4 *мл* конц. HCl (~100, 1 час) получают **XVI**, т. пл. 83—84° (из петр. эф.), не дает депрессии с **XVI**, полученными хлорметилированием **XV**. 1 *г* 4,5,6-триметоксифталидкарбоновой-3 к-ты нагревают 1 час с избытком $SOCl_2$ и полученный хлорангидрид обрабатывают (10 час.) эфир. р-ром диазометана (из 2.5 *г* нитрозометилмочевины) и получают 0,3 *г* 3-диазоацетил-4,5,6-триметоксифталида, т. пл. 104—105° (разл., из CH_3OH). 0,5 *г* диазокетона обрабатывают в 30 *мл* $CHCl_3$ 10 *мл* 50%-ной HJ при 50°, слой $CHCl_3$ промывают р-ром гипосульфита и выделяют 0,2 *г* 3-ацетил-4,5,6-триметоксифталида, т. пл. 75—76° (из CH_3OH). Смесь 2 *г* диэтилоксалата и 3 *г* **XIX** добавляют к C_2H_5OK (из 0,8 *г* K) в 50 *мл* эфира, через день добавляют воды, подкисляют и выделенное эфиром масло циклизуют нагреванием (3 часа, 140°), получают 1,9 *г* **XX**, т. пл. 159—162° (из сп.). 0,5 *г* **XX** кипятят 2 дня с 20 *мл* разб. H_2SO_4 и 5 *мл* CH_3COOH и получают 0,35 *г* **X**, т. пл. 262—264°; не дает депрессии с образцом **X**, полученным из триметилхебуловой к-ты; если гидролиз вести только 10 час., то, кроме **X**, получают, вероятно, 5,6,7-триметоксиизокумарон-4-карбэтокси-3-карбоновую к-ту, т. пл. 174—175° (из 50%-ного сп.); метиловый эфир **X**. т. пл. 154—155° (из CH_3OH), хлорангидрид **X**, т. пл. 163—164° (из бзл.), этиловый эфир **X**, т. пл. 118° (из сп.). Из 0,9 *г* хлорангидрида **X** получают 0,55 *г* 3-диазоацетил-5,6,7-триметоксиизокумарина, т. пл. 158—159° (разл., из бзл.). 0,4 *г* диазокетона в 15 *мл* CH_3OH нагревают при 50° с 1 *г* сухой Ag_2O и добавляют 0,15 *г* Ag_2O в течение 10 мин., кипятят 2 часа фильтрат и упаривают, остаток хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3, получают 0,06 *г* **XXI**, т. пл. 127—128° (из бзл.-петр. эф.). 4,4 *г* этилового эфира **X** восстанавливают в присутствии Pd/C, получают 3,7 *г* 3,4-дигидроэфира, т. кип. 250°/0,1 *мм*. т. пл. 84—85° (из сп.), гидролизом разб. HCl получают 3,4-динитро-5,6,7-триметоксиизокумарилкарбоновую-3 к-ту, т. пл. 166—167° (из воды). Сообщение II см. РЖХим, 1955, 46064. М. Л.

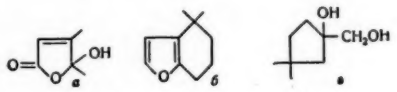
6972. О тритионах. Сообщение X. Обессеривание анетолтритиона с помощью скелетного Ni. Люттринггхаус, Деккерт (Entschwefelung von Anethol-trithion durch Raney-Nickel. Über Trithione X. Mitt. Lüttringhaus Arthur, Deckert Renate), Angew. Chemie, 1955, 67, № 9/10, 275 (нем.)



При прибавлении горячего р-ра 5 *г* 3-(*п*-метоксифенил)-тритиона (**I**) в 130 *мл* абс. ксилола к нагретой до кипения суспензии 110 *г* скелетного Ni в 130 *мл* абс. ксилола, образуется 1,6-ди-*п*-анизилгексан, т. пл. 71,5°. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 846. С. А.

6973. Кафестол. Часть I. Хейуэрт, Джабб, Мак-Кенна (Cafestol. Part I. Haworth R. D. Jubb A. H., McKenna J.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1983—1989 (англ.)

Кафестол $C_{20}H_{28}O_3$ (**I**) выделен обычными методами из кофейного масла или бобов. Эпоксиноркафестадиенон $C_{19}H_{24}O_2$ (**II**), образующийся при окислении **I** Pb-тетраацетатом, восстановлен до эпоксиноркафестадиена $C_{19}H_{26}O$ (**III**) и далее до эпоксиноркафестана $C_{19}H_{30}O$ (**IV**). При озонолизе **III** образуется нейтр. продукт (**V**) и к-та $C_{15}H_{24}(COOH)_2$ (**VI**); из **VI** получен циклич. кетон $C_{16}H_{24}O$ (**VII**), повидимому, производное циклопентана. Окислением **III** мононадфталевой к-той (**VIII**) получен оксиноркафестенолид $C_{19}H_{26}O_3$ (**IX**), превращенный в ацетат и другие производные и имеющий частичную структуру *а*. Р-ции и ИК-спектры подтверждают наличие в молекуле **I** 4 углеродных циклов, ядра фурана и, в частности, группировок *б* и *в*. Мол. вес. ацетата **IX** $C_{21}H_{28}O_4$ подтвержден рентгенографически. **I** (очищ. от кавеола гидрированием с Pd/C) т. пл. 158—159°, $[\alpha]_D$ —103±2° (хлф.); с малеиновым ангидридом (**X**), в C_6H_6 дает аддукт, т. пл. 191—193° (из ацетона). Ацетат **I** (очищ. гидрированием), т. пл. 167—168° (из петр. эф.), $[\alpha]_D$ —89 ± 2° (хлф.), аддукт с **X**, т. пл. 195—196° (из ацетона), **II**, т. пл. 176—178° (из эф.-петр. эф.), семикарбазон, т. пл. 244—245° (разл., из CH_3OH). 300 *мг* **II** и 300 *мг* 90%-ного гидразингидрата в 10 *мл* диэтиленгликоля кипятили (30 мин.),



добавлено 2 *г* KOH и кипячение продолжено (4 часа) с отгонкой воды до т. кип. 190°, смесь вылита в воду, **III** извлечен эфиром, перегнан при 160° (т-ра бани)/0,1 *мм*, выход 190 *мг*, т пл. 93—94° (из сп.), аддукт с **X**, т. пл. 181—182° (из ацетона). Гидрированием 170 *мг* **III** в CH_3COOH с 10%-ным Pd/C получено 150 *мг* **IV**, т. пл. 62—63° (из водн. CH_3OH). Озонированием 490 *мг* **III** в этилацетате с разложением озонида водой +4% H_2O_2 (100°, 1 час.) получено 50 *мг* **V**, отогнанного при 160° (т-ра бани)/0,1 *мм*, т. пл. 190—192° (из эф.+ +петр. эф.), и 450 *мг* **VI**, отогнанного при 170°/0,1 *мм*, т. пл. 149—151° (из эф.+петр. эф.). 300 *мг* **VI** кипятили (4 часа) с избытком $(CH_3CO)_2O$, нейтр. продукт нагрет до 180°/20 *мм*, отогнан при 170° (т-ра бани)/0,1 *мм*, выход **VII** 130 *мг*, т. пл. 126—128° (из CH_3OH). 1 *г* **III** окислен 2,02 *г* **VIII** в эфире (0°, 60 час.), р-ритель удален, продукт экстрагирован C_6H_6+$CHCl_3$ (1 : 1), ацетилирован $(CH_3CO)_2$ в пиридине, получено 600 *мг* ацетата **IX**, очищ. хроматографированием на Al_2O_3, т. пл. 173—175° (из ацетона + петр. эф.); гидролизом его (K_2CO_3 в CH_3OH + вода) получен **IX**, т. пл. 196—197° (из эф.+ петр. эф.). 50 *мг* **IX**, 80 *мг* хлоргидрата *п*-толилгидразина и 90 *мг* Na-ацетата в 50 *мл* 90%-ного CH_3OH нагревали (24 часа), выход производного ($C_{26}H_{32}ON_2$) 30 *мг*, т. пл. 226—228° (из эф.+петр. эф.). При нагревании **IX** с $NaHSO_4$ (160°/0,1 *мм*) образуется ангидрид $C_{19}H_{24}O_2$, т. пл. 158—159° (из сп.). Из 200 *мг* **IX**, 3 *мл* $ClCH_2COCl$ и 1 *мл* диметиланилина в 15 *мл* C_6H_6 (20°, 48 час.), после хроматографирования на Al_2O_3 из р-ра C_6H_6+петр. эфир (1 : 2) с вымыванием C_6H_6+петр. эфир (1 : 1) получено 70 *мг* хлорацетата **IX**, т. пл. 150—151° (из эф.+петр. эф.). При окислении **IX** щел. р-ром $KMnO_4$ (~20°, 12 час.) образуется **VI**. Окислением 1 *г* **III** посредством 3,5 *г* CrO_3 в CH_3COOH (~20°, 24 часа) получено 350 *мг* **IX** и 150 *мг* **VI**. 1 *г* **I** окислен CrO_3 (те же условия), выход оксиоксоноркафестенолида $C_{19}H_{24}O_4$ (**XI**) (см. Wettstein и др., Helv. chim. acta, 1943, 26, 1197) 300 *мг*, т. пл. 253—254° (из ацетона); ацетат **XI**, т. пл. 235—236°. При нагревании 50 *мг* **XI** с $NaHSO_4$ (200°/0,1 *мм*) образуется ангидрид **XI**, выход 30 *мг*, т. пл. 232—234° (из сп.), с NaOH в CH_3OH образует **XI**. Из оксидиацетоксикафестенолида (приготовлен из ацетата **I** по Веттштейну) действием K_2CO_3 в 70%-ном CH_3OH (кипячение, 3 часа) получен триоксикафестенолид $C_{20}H_{28}O_5$, т. пл. 234—236° (из ацетона + петр. эф.). При гидрировании **I** с Pd/C образуется эпоксикафестандиол, переведенный окислением в эпоксиноркафестанон А (**XII**); оксим **XII**, т. пл. 192—194° (из водн. CH_3OH). Бромированием 50 *мг* **XII** в CH_3COOH (150 *мг* Br_2, ~20°, 24 часа в темноте) получен трибром-**XII**, т. пл. 110—114° (из разб. CH_3COOH). При гидрировании ацетата **I** с PtO_2 (~20°, 760 *мм* рт.ст.) образуется смесь в-в; после хроматографирования на Al_2O_3 90% смеси вымывается C_6H_6 и эфиром и после

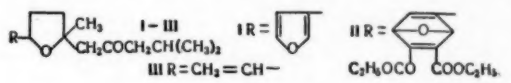
гидролиза и окисления образует смесь XII (т. пл. 131—132°) и эпоксиноркафестанона B (т. пл. 165—166°). 10% смеси продуктов гидрирования вымывается ацетоном (т. пл. 179—180°) и переведено в диацетат $C_{21}H_{28}O_5$, т. пл. 81° (из петр. эф.). УФ-спектры (в сп.) $\lambda_{макс}$ (A), в скобках lg ε: I, ацетат I, II, III—2220 (3,78—3,80), полоса 2900 A отсутствует; ангидрид IX 2750 (4,17); ангидрид XI 2750 (4,16), ИК-спектры ($см^{-1}$); II 1740; V 1737; VI 1704, 3330; VII 1740; норкафестандион 1706, 1740. В. Н.

6974. Химическое изучение болезни черной гнили у сладкого картофеля. 5. Химическое строение ипомеаниновой кислоты. Кубота, Мацуура (甘藷黒斑病に關する研究. 第 5 報. イポメアニン 酸の構造について. 久保田尚志, 松浦輝男), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, 74, № 3, 197—199 (япон.)

При окислении ипомеаниновой к-ты (I) $KMnO_4$ получены изовалериановая и левулиновая к-ты. Отсюда и из ф-лы I $C_{12}H_{20}O_4$ можно предположить, что в I CO-группа лактонного цикла ипомлактона (II) замещена на CHCOOH. Авторы превратили I в II по методу Виланда — Барбье после предварительного восстановления CO-группы I. 2 *г* метилового эфира ипомеаниновой к-ты (III) (n_D^{19} 1,4550) нагрето (6 час.) с 2,2 *г* изопропилата Al в 15 *мл* изопропилового спирта (IV); остаток, после удаления IV в вакууме, подкислен H_2SO_4 (0°) и извлечен эфиром; выход метилового эфира дигидроипомеаниновой к-ты (V) 65%; после очистки гидрированием т. кип. 84—83°/10^{-3} *мм*; n_D^{14} 1,4460. При взаимодействии 0,67 *г* V р-ра CH_3MgJ (из 220 *мг* Mg) в эфире выделилось 105 *мл* CH_4, образующийся гликоль при перегонке дегидратируется, выход ненасыщ. спирта $(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)CH_2C(CH_3)CH_2CH_2C(O)=C(CH_3)_2$ (VI) 61%, т. кип. 82—83°/10^{-2} *мм*; n_D^{13} 1,4590, n_D^8 1,4610. К р-ру 0,6 *г* VI в 20 *мл* CH_3COOH добавлен р-р 0,8 *г* CrO_3 в 1 *мл* воды и 12 *мл* CH_3COOH (50°, 100 мин.) Затем смесь нагрета (50°/75 мин.,—70°/45 мин.—90°/30 мин.), CH_3COOH отогнана, остаток разбавлен водой и извлечен эфиром, выход II 66%. Для идентификации II превращен в семикарбазон (СК) дигидроангидроипомовой к-ты (VII). Р-р 0,5 *г* II в 6 *мл* горячей 0,5 н. NaOH (нерастворившаяся часть извлечена эфиром) подкислен HCl, экстрагирован эфиром и этерифицирован CH_2N_2; получено 175 *мг* метилового эфира ангидроипомовой к-ты (VIII), т. кип. 76—93°/10^{-3} *мм*, $n_D^{10,5}$ 1,4602. При гидрировании р-ра VIII в 15 *мл* спирта с 0,2 *г* 5%-ного Pd/C поглощено 14,5 *мл* H_2. Полученный метиловый эфир VII превращен в СК, из которого после омыления 1,5 *мл* н. NaOH получен СК VII, т. пл. 139—140° (из сп.). При р-ции (24 часа) 0,8 *г* III и 16 *мл* 30%-ного NH_4OH получен амид ипомеаниновой к-ты, который действием NaOBr превращен в амин, перегнанный в вакууме с паром; пикрат, т. пл. 273° (разл.). Предполагается, что в ипомеамароне группа C_4H_3O соединена с α-C гидрофуранового кольца. Сообщения 3 и 4 см. РЖХим, 1955, 55254 и 55255. А. Л.

6975. Химическое изучение болезни черной гнили у сладкого картофеля. 6. Химическое строение ипомеамарона. Кубота, Мацуура (甘藷黒斑病に關する化學的研究.第 6 報. イポメアマロンの構造. 久保田尚志, 松浦輝男), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, 74, № 4, 248—251 (япон.)

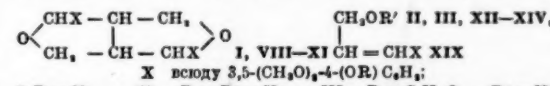
Полностью выяснено строение ипомеамарона (I), образующегося из крахмала сладкого картофеля, заболевшего черной гнилью, вызываемой *Ceratostomella fimbriata*. Группа — C_4H_3O в молекуле I представляет ядро фурана. В летучих в-вах больных клубней найдена β-фуранкарбоновая к-та (см. сообщение 4, РЖХим, 1955, 55254). 10 *г* I и 6,8 *г* диэтилового эфира ацетилендикарбоновой к-ты нагревали в запаянной трубке 75 мин. (100°, полученный аддукт (II), вязкое масло, $n_D^{8,5}$ 1,4920), гидрировали в 50 *мл* этилацетата с 1 *г* 5%-ного Pd/C; за 122 мин. (13°) присоединилось 860 *мл* H_2. Гидрированный продукт при пиролизе (135—190°, 1 *мм*) дал 13,8 *г* отгона, из которого обработкой NaOH выделена фуран-3,4-дикарбоновая к-та, выход 63%.



При фракционировании нейтр. части отгона выделен ненасыщ. кетон (III), выход 3,32 *г*, т. кип. 80—81°/10^{-3} *мм*, $n_D^{7,5}$ 1,4608. 1,2 *г* III в 20 *мл* $CHCl_3$ озонирован (0°, 1 час), $CHCl_3$ удален в вакууме, остаток окислен в среде N_2 смесью 1,1 *г* $K_2Cr_2O_7$, 10 *мл* воды и 1,5 *г* конц. H_2SO_4; затем перемешивали 3 часа 20 мин. при ~ 20° и оставили на 24 часа, извлекали эфиром 14,5 часа, эфирные р-ры встряхивали, получены (выход в %); ипомлактон (69), HCOOH (53) и ипомеаниновая к-та (28,5). А. Л.

6976. Синтез сирингарезинола и опыты с синапиновым спиртом. Фрёйденберг, Шраубе (Synthese des Syringaresinols und Versuche mit Sinapinalkohol. Freudenberg Karl, Schraube Hansfritz), Chem. Ber., 1955, 88, № 1, 16—23 (нем.)

Синтезирован *dl*-сирингарезинол (I), образующийся из 4 окси-3-5-диметоксикоричного спирта (синапиновый спирт) (II) или его глюкозида (III) под действием эмульсина, содержащего дегидразу. Дегидрированием 4 окси-3,5-диметоксикоричной к-ты (IV) в присутствии $FeCl_3$ получен дилактон дегидросинапиновой к-ты (V), который действием $LiAlH_4$ (VI), восстановлен в $HOCH_2CH(CHOHX)CH(CH_2OH)CHOHX$ (R = H, X=3,5-$(CH_3O)_2$-4-$(OR)C_6H_2$)(VII). При пиролизе VII образовался I. Из I получены диацетат (VIII), дитозилат (IX), димезилат (X) и *бис*-2,4-динитрофениловый эфир (XI). Из II через 2,4-динитрофенилсинапиновый спирт (XII) и метиловый эфир динитрофенилсинапинового спирта (XIII) получен метиловый эфир синапинового спирта (XIV). Восстановлением хлорангидрида триметоксигалловой к-ты (XV) получен триметоксигалловый альдегид (XVI). Конденсацией XVI с $HOOCCH_2COOC_2H_5$ (XVII) синтезирован этиловый эфир триметоксикоричной к-ты (XVIII), который при действии VI дал триметоксикоричный спирт (XIX). Из II действием ацетобромглюкозы (XX) с последующим омылением получен III.



I R = H; II R = R′ = H; III R = $C_6H_{11}O_5$, R′ = H; VIII R=CH_3CO; IX R=n-$CH_3C_6H_4SO_2$; X′R = CH_3SO_2; XI R=2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$; XII R = $C_6H_3(NO_2)_2$, R′ = H; XIII R = $C_6H_3(NO_2)_2$, R′ = CH_3; XIV R = H, R′ = CH_3; XIX R = CH_3, R′ = H

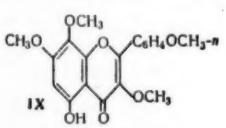
Через суспензию, полученную из 12 *г* IV в 250 *мл* CH_3OH и 24 *г* $FeCl_3$ в 800 *мл* воды, пропускали O_2; после разложения осадка 30 *мл* конц. HCl (80°) полу-

XUM

чен V, выход 73%, т. пл. 208° (разл., из диоксана); диацетат (XXI), т. пл. 228—230° (разл., из лед. CH_3COOH). Действием 1 *г* VI на 2 *г* XXI в безводн. тетрагидрофуране с последующей обработкой твердой CO_2 получен VII, выход 38%, т. пл. 205—206° (из воды); гексаацетат, выход 69%, т. пл. 201—203° (из водн. сп.). Нагреванием (220—230°, 2 часа, < 0,05 *мм*) 0,25 *г* VII превращено в 0,175 *г* I; VIII, т. пл. 181—182° (из сп.); IX выход 20%, т. пл. 245° (разл., из лед. CH_3COOH). Действием CH_3SO_2Cl на I в пиридине получен X, т. пл. 197—198° (из лед. CH_3COOH); XI получен из р-ра 0,4 *г* I и 0,54 *г* 2,4-динитрофторбензола (XXII) в 50 *мл* ацетона и р-ра 0,32 *г* $NaHCO_3$ в 10 *мл* воды, т. пл. 231—232° (из метилцеллосольва). К р-ру 4 *г* II и 5,5 *г* XXII в 200 *мл* ацетона прибавлен р-р 3,3 *г* $NaHCO_3$ в 75 *мл* воды, через 1 час прилито 100 *мл* спирта и 500 *мл* воды; получен XII, вывод 95%, т. пл. 153—154° (из CH_3OH). Р-р 6,8 *г* XVII в 150 *мл* $CHCl_3$ встряхивали (24 часа) с 10 *г* Ag_2O, 10 *г* $CaSO_4$ и 14 *мл* CH_3J, после кипячения (3 часа), фильтрования, упаривания в вакууме и извлечения 200 *мл* CH_3OH выделен XIII, выход 81%, т. пл. 142° (из CH_3OH). К горячему р-ру 3,1 *г* XIII (в N_2) в 200 *мл* CH_3OH прибавлен 1 моль гексаметилентетрамина, смесь кипятили 2 часа, фильтровали, упаривали и остаток извлекали горячим C_6H_6; получен XIV, выход 25%, т. кип. 115°/0,05 *мм*, т. пл. 85°. XV, т. пл. 80° (из CCl_4), восстановлен (H_2, Pd — $BaSO_4$) в XVI, выход 77%, т. пл. 74° (из CH_3OH-воды). Р-р 25 *г* XVI и 35 *г* XVII в 75 *мл* пиридина нагревали (5—8 час.) на водяной бане в присутствии нескольких капель анилина и пиперидина; получен XVIII, выход 71%, т. кип. 180°/0,5 *мм*, т. пл. 68° (из сп.-воды). 8 *г* XVIII восстановлено 2 *г* VI в эфире в N_2 при —18°; выделен XIX, т. кип. 120°/0,05 *мм*; ацетат, т. кип. 110—120°/0,2 *мм*, т. пл. 36—37°; нагреванием (40°, 48 час.) XIX в пиридине с 4-бензолазобензоилхлоридом и последующим разложением водой получен 4-бензолазобензоат, т. пл. 141—142 (из CH_3OH). Смесь р-ра 1 *г* II и 0,8 *г* K_2CO_3 в 25 *мл* воды и р-ра 2,5 *г* XX в 25 *мл* ацетона оставлена в темноте (20°, 20 час.), разбавлена водой, р-ритель отогнан, осадок извлечен C_6H_6, р-р разбавлен петр. эфиром, получен триацетил-III, выход 40%, т. пл. 169° (из CH_3OH-воды); пентаацетат, т. пл. 113° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ —8,2° (хлф.). К р-ру 1 *г* триацетата в 6 *мл* $CHCl_3$ прибавлен при охлаждении р-р 0,15 *г* Na в 3 *мл* безводн. CH_3OH, получен III, выход 73%, т. пл. 191° (из сп.). В. П.

6977. Химические вещества из австралийских видов. *Flindersia*. **V. Вещества из *Flindersia maculosa* Lindl.** **Браун, Гилем, Хьюз, Ритчи** (The chemical constituents of Australian *Flindersia* species. V. The constituents of *Flindersia maculosa* Lindl. Brown R. F. C., Gilham P. T., Hughes G. K., Ritchie E.), Austral. J. Chem., 1954, **7**, № 2, 181—188 (англ.)

Из коры *Flindersia maculosa* Lindl выделены алкалоиды: новые — макулин (I), макулозин (II); ранее описанные — кокузагинин (III), флидерсиамин (IV); неосновные в-ва — коллинин (V), коллинол (VI) и тритерпен флиндиссол (VII). Из листьев получены III, новый алкалоид макулозидин (VIII) и новый флавон — флиндулатин (IX). Кол-во этих соединений в коре и листьях непостоянно. I — $C_{13}H_9O_4N$, слабое основание, содержит OCH_3- и метилендиокси группы, УФ-спектр напоминает спектр III и скиммианина. При действии CH_3J I превращается в изомакулин, т. пл. 237—239° (разл., из бзл.), не содержит OCH_3. Повидимому, I является 5,6- или 6,7-, или 7,8-метилендиоксидиктамнином. II — $C_{15}H_{15}O_5N$ (?), содержит метилендиоксигруппу, не содержит OCH_3, не дает окрашивания при нагревании с конц. H_2SO_4, не является фурохинолиновым алкалоидом типа диктамнина. VIII — $C_{14}H_{13}O_4N$, слабое основание, содержит 3 OCH_3-группы, УФ-спектр сходен со спектрами I и III. VIII изомеризуется при действии CH_3J в изомакулозидин (X), т. пл. 167—168° (из бзл.), содержит 2 OCH_3-группы. X не деметилируется при кипячении со спирт. р-ром HCl (газ), что указывает на отсутствие OCH_3-группы у $C_{(5)}$. Повидимому, VIII является 6,8-диметоксидиктамнином. IX — $C_{19}H_{18}O_7$, содержит 4 OCH_3-группы, фенольный OH, и дает цветные р-ции, характерные для 5-окси-3-метоксифлавонов. При щел. гидролизе *о*-метилфлиндулатина (XI) получены анисовая к-та и 2-окси-3,4,6-ω-тетраметоксиацетофенон. Предположение, что IX является 5-окси-3, 4′, 7, 8-тетраметоксифлавоном, подтверждено получением IX при монометилировании 5,8-диокси-3, 4′, 7-триметоксифлавона (XII) (Rao K. V., Seshadri T. R., Proc. Indian Acad. Sci., 1947, **A25**, 444). 4,9 *кг* измельченной сухой коры экстрагируют петр. эфиром; остаток после отгонки р-рителя обрабатывают 2 *л* теплой 2%-ной HCl. Водн. р-р подщелачивают и экстрагируют $CHCl_3$. После упаривания экстракта выделяют 1,6 *г* I, т. пл. 196—197° (из CH_3OH), хлоргидрат, т. пл. 205—210° (разл., из 2%-ной HCl), пикрат, т. пл. 198° (разл. из сп.). Из метанольных маточных р-ров (после кристаллизации I) после упаривания и растворения остатка в горячей 5%-ной HCl получают 0,1 *г* хлоргидрата III. После отделения III, из подщелоченного маточного р-ра выделяют 0,2 *г* II, т. пл. 228—229° (из сп.). Масло, полученное после удаления алкалоидов, промывают р-ром соды, растворяют в петр. эфире, медленно выкристаллизовывается 5 *г* VII. Перегонкой остатка выделяют 4,4 *г* VI, т. кип. 200°/25 *мм* (т-ра бани). При концентрировании экстракта петр. эфиром, полученного из 12,1 *кг* коры другого образца, выпал осадок 71 *г* V. При разделении алкалоидов из маточных р-ров выделены I и II, затем хроматографией на Al_2O_3 при вымывании $CHCl_3$ выделено IV. 9,7 *кг* сухих листьев экстрагируют петр. эфиром, экстракт упаривают, после 10-недельной выдержки разбавляют петр. эфиром, при этом выпадает 30 *г* воскообразного в-ва (XIII). Промывают разб. HCl XII и р-р после его выделения, кислый экстракт подщелачивают и экстрагируют $CHCl_3$; выделяют ~ 0,5 *г* III и 0,35 *г* VIII, т. пл. 184° (из сп.). XIII растворяют в кипящем спирте, при охлаждении выпадает загрязненный IX, который очищают хроматографированием на Al_2O_3 из р-ра в $CHCl_3$. Воскообразные в-ва вымывают $CHCl_3$; отделяют оранжевую зону в верхней части колонки кипящим спиртом, содержащим 2%-ную CH_3COOH, вымывают 0,5 *г* IX. XII метилируют избытком CH_2N_2 в эфирном р-ре, содержащем CH_3OH и H_3BO_3, получают IX, т. пл. 167° (из сп.), ацетат, т. пл. 171—172°. Приведены кривые УФ-спектров I, II, VIII, IX. Е. С.



См. также: Углеводы и родств. соед. 8531, 8532. Терпены 6464, 8276. Стероиды 8002—8004. Алкалоиды 6802, 7994. Витамины 6839, 7999; 2020Бх, 2021Бх, 2052—2054Бх, 2092Бх, 2093Бх. Антибиотики 8005; 2017Бх, 2099Бх, 2100Бх, 2101Бх, 2103Бх, 2110Бх, 2120Бх. Аминокислоты и белки 7995, 8672; 2006Бх, 2007Бх, 2008Бх, 2009Бх, 2010Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

6978. **Связь между строением полимеров и их динамическими, механическими и электрическими свойствами. Часть I. Некоторые полимеры α-замещенных акриловых эфиров. Дейч, Хофф, Реддиш** (Relation between the structure of polymers and their dynamic mechanical and electrical properties. Part I. Some alpha-substituted acrylic ester polymers. Deutsch K., Hoff E. A. W., Reddish W.), J. Polymer Sci., 1954, 13, № 72, 565—582 (англ.; резюме нем., франц.)

Высказана гипотеза, что каждая область механич. или электрич. абсорбции имеет релаксационный характер, т. е. связана с определенной группой атомов, подвижной при данных температурных и частотных условиях. При этом предполагается совпадение времен релаксаций, определенных как из механич., так и из электрич. испытаний. Предлагается обозначить область абсорбции, наблюдаемую при наиболее высокой экспериментально доступной т-ре, как α-переход; следующую при более низкой т-ре, β-переход и так далее. Были исследованы полиметилметакрилат, полиметил-α-хлоракрилат, полиметил-α-цианакрилат. Диэлектрич. испытания произведены в диапазоне частот от 30 *гц* до 30 *кгц* в интервале т-р от -75 до $+150°$. Динамич. механич. свойства изучались четырьмя методами. В области частот 0,01 — 30 *гц* (высокие т-ры) производились испытания на растяжение при различных скоростях; частотам 0,1—10 *гц* (комнатная т-ра) отвечали свободные или вынужденные крутильные колебания; в области частот от 20 *гц* до 20 *кгц* использован метод балочных колебаний, причем т-ра менялась от $-80°$ до т-ры размягчения. Результаты опытов показали наличие α- и β-переходов в полиметилметакрилате и полиметилхлоракрилате. Получено хорошее соответствие между механич. и электрич. испытаниями: для каждого перехода кривые $\lg f_m = \varphi(1/T)$ удовлетворительно совпадали (f_m и T — соответственно частота и т-ра, при которых наблюдались максимумы механич. или диэлектрич. потерь). На основании литературных данных (Михайлов Т. Г., Докл. АН СССР, 1948, 59, 1555; Reinhart, J. Appl. Phys., 1941, 12, 811) сделано предположение о наличии γ-перехода в полиметилметакрилате. Высказывается предположение, что, как в случае механич., так и электрич. испытаний, α-переходы связаны с подвижностью основной цепи полимолекулы, а β-переходы—с подвижностью карбометокси групп. А. Л.

6979. **Состояние решетки, механизм растворения и растворы ксантогенатов целлюлозы. Коблиц, Киссиг, Гесс** (Uber Gitterzustand, Lösungsmechanismus und Lösung bei Cellulose-Xanthogenaten. Koblitz W., Kiessig H., Hess K.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 10, 872—882 (нем.)

Ксантогенирование целлюлозы происходит по плоскостям решетки целлюлозных кристаллитов, и растворимость образующихся ксантогенатов зависит от расстояния между плоскостями этой решетки. Во время созревания вискозного р-ра не происходит заметного уменьшения расстояния между кристаллич. плоскостями в решетке, несмотря на значительное уменьшение степени этерификации (числа γ). Вискозы, полученные из «старого» ксантогената, растворяются даже лучше, чем вискозы из «молодых» ксантогенатов, не подвергавшихся созреванию. Лучшая растворимость старых ксантогенатов характеризуется пониженной вязкостью вискозы и повышенной ее фильтруемостью. Так как при созревании степень полимеризации целлюлозы не изменяется, то улучшение растворимости ксантогената может быть объяснено только увеличением межплоскостного расстояния в кристаллитах. С помощью рентгенограмм было показано, что при набухании ксантогенатов целлюлозы в различных средах в первую очередь исчезает равномерность межплоскостного расстояния в решетке, в то время как расстояние между макромолекулами в кристаллитах не изменяется. При коагуляции вискозы также в первую очередь вновь воссоздается правильное расстояние между макромолекулярными цепями, в то время как расстояние между плоскостями кристаллитов в коагулированных гелях вискозы не имеет постоянной величины. В р-ре вискозы сохраняется порядок расположения макромолекулярных цепей, зависящий от первоначального расстояния между плоскостями в решетке ксантогената, перешедшего в р-р. Повидимому, макромолекулярные цепи внутри одной плоскости связаны между собой прочнее, чем плоскости в кристаллите между собой. Из-за этого набухание и растворение ксантогената происходят в первую очередь между плоскостями, которые легче отделяются друг от друга. Пучки макромолекул в р-ре сохраняют свое первоначальное расположение внутри плоскостей особенно, в обычных производственных, т. е. высококонцентрированных р-рах вискозы. Большое значение при изменении межплоскостного расстояния ксантогената в вискозе имеет содержание NaOH в вискозе, не связанного в ксантогенате или в побочных примесях. Кол-во свободного NaOH может быть вычислено из анализа содержания ксантогената и тиокарбонатов в вискозе или путем прямого титрования вискозы 0,1 н. CH_3COOH в присутствии фенолфталеина. А. П.

6980. **Зависимость рассеивающей способности целлюлозных волокон от содержания влаги в случае рентгеновского рассеяния под малыми углами. Стерн** (Dependence on moisture content of the small angle X-ray scattering power of cellulose fibres. Stern F.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 3, 430—441 (англ.)

Исследовано влияние влажности на рентгеновское рассеяние под малыми углами от целлюлозных волокон рами (Р), джута (Д) (14% лигнина) и делигнированного джута (ДД) (~2% лигнина). Эксперим. результаты представлены в виде зависимости уд. рассеивающей способности s (Porod, Kolloid-Z., 1951, 124, 83) от влагосодержания a (z H_2O на 1 z сухого веса волокна). Во всех трех случаях кривые $s(a)$ характеризуются достижением насыщения (s не зависит от a) при $a \sim 0{,}3$—$0{,}4$; при этом предельные значения s у трех образцов весьма близки; напротив, в сухом состоянии s у Д и ДД значительно больше, чем у Р. Наличие насыщения можно объяснить предположением, что волокна состоят из кристаллич. и аморфных участков, причем первые, по мере поглощения H_2O волокном, сохраняют постоянную плотность, тогда как вторые постепенно набухают, делая возможным объемное сжатие при сорбции (конечный объем системы целлюлоза + H_2O меньше суммы исходных объемов H_2O и целлюлозы). Набухание аморфных участков достигает предела при влажностях вблизи насыщения, и дальнейшее поглощение H_2O происходит в форме удержания капель линейных размеров $\geqslant 100$ Å, локализованных в порах, трещинах или на поверхности волокон. Автором получены простые соотношения, качественно правильно описывающие изменение s в процессе набухания; теоретич. значения s, особенно во влажном состоянии, оказываются, однако, сильно завышенными по сравнению с опытными данными и не объясняют наличия насыщения. Предлагаются

возможные объяснения этих расхождений. При делигнировании (джута) удаляется значительная часть аморфных участков. Обсуждена возможность оценки степени кристалличности и величины кристаллич. участков. С. Ф.

6981. Структура полисилоксанов. Влияние растворителя на эффективный размер и взаимодействие молекул линейных полидиметилсилоксанов. Прайс, Бьянки (Structure of polysiloxanes: Influence of solvent on size and polymer-solvent interaction of linear polydimethylsiloxanes. Price Fraser P., Bianchi Joseph P.), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 80, 355—360 (англ.; резюме франц., нем.)

На основании эксперим. данных о вязкости и светорассеянии р-ров полидиметилсилоксана в смесях толуола с диэтилфталатом рассчитаны мол. веса (M_W), среднеквадратичные радиусы молекул $(\overline{R^2})^{1/2}$, а также характеризующие взаимодействие полимера с р-рителем значения второго вириального коэфф. ур-ния для осмотич. давления (A_2). Установлено, что с увеличением конц-ии диэтилфталата кажущийся средневесовой мол. вес. сначала резко возрастает, а затем понижается, $(\overline{R^2})^{1/2}$ уменьшается, а значения A_2 становятся более отрицательными. Вычисленные на основании полученных данных значения универсальной константы Флори $\varphi = M[\eta]/(\overline{R^2})^{3/2}$, которая согласно теории должна быть постоянной для всех полимеров, независимо от р-рителя, оказываются в несколько раз меньше обычной величины, находимой для других систем ($\varphi \simeq 3{,}09 \cdot 10^{24}$). Авторы предполагают, что это связано с очень широкой разбросанностью мол. весов и размеров молекул исследованного полимера. В этом случае значения M_W и Z — средние значения радиусов сильно отличаются от среднечисленных, которые требуются для расчета. С. Г.

6982. Изучение температур перехода второго рода высокополимеров фотоэластическим методом. Канеко, Мураи, Киси, Мори (Study of the second order transition temperature of high polymer by the photoelastic method. Kaneko Motozo, Murai Rokuro, Kishi Kei, Mori Dai), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 1, 78—79 (англ.)

Изучена температурная зависимость двойного лучепреломления (ДЛ) пленок полистирола (I) и полихлорвинила (II), поддерживаемых при постоянном напряжении для I 150 *г/см*² и для II 200 *г/см*²; скорость нагрева 0,5° в 1 мин. Полученные кривые характеризуются наличием 4 областей различного изменения двулучепреломления. В 1-й области, соответствующей стеклообразному состоянию, абс. значение ДЛ мало́ и почти не зависит от т-ры, во 2-й области, отвечающей переходу в высокоэластич. состояние, ДЛ резко возрастает с ростом т-ры; в 3-й области абс. значение ДЛ несколько падает, это — область высокой эластичности; в 4-й области, соответствующей течению, ДЛ снова возрастает с ростом т-ры. Значения т-р перехода из стеклообразного в эластич. состояние (точка перегиба на кривых в конце 2-й области) равны для I 95° и для II 70°. При меньших напряжениях т-ра перехода повышается и составляет для I при напряжении 100 *г/см*² 103° и для II при том же напряжении 74°. Ю. Л.

6983. Кристаллы ксилана. Рулофсен (Some notes on xylan crystals. Roelofsen P.), Biochim. et biophys. acta, 1954, **13**, № 4, 592—593 (англ.)

Рентгенографически обнаружены три типа кристаллов ксилана: гексагональные пластинки, сферокристаллы и удлиненные пластинки длиной ~4,5 μ. А. П.

6984. Осмотическое давление в реагирующих растворах полимеров. Франк, Марк (Osmotischer Druck in reagierenden polymeren Lösungen. Frank H. P., Mark H.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 367—370 (нем.)

Теоретически оценивается возможность изучения кинетики р-ций полимеров путем измерения осмотич. давления их р-ров в процессе р-ции. На примере р-ции деструкции целлюлозы в конц. фосфорной к-те показано, что такой метод может быть применен лишь при высокой проницаемости мембраны с сохранением непроницаемости для молекул полимера. А. Л.

6985. Рассеяние света раствором разветвленных цепей. Бенуа (Diffusion de la lumière par une solution de chaînes ramifiées. Benoît Henri), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 5, 533—535 (франц.)

Рассмотрено рассеяние света р-рами разветвленных полимерных цепей. Асимптота y функции, выражающей зависимость относительной интенсивности рассеянного света от угла рассеяния θ, имеет для монодисперсных образцов следующий вид: $y = Nu/2 + 1/2 - \sum_{\alpha}(\alpha-1)\times$ $\times(\alpha-2)z_\alpha/4$, где N — число звеньев в цепи, $u = [(4\pi/\lambda)\sin\theta/2]^2 b^2/6$ (λ — длина световой волны, b — длина звена), а z_α — число узлов, из которых исходят α ветвей. Наклон прямой $y = y(u)$ не зависит от степени разветвления, так что из него можно определить Nb^2, а из отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат, можно (если все узлы одного типа) определить число z узлов, которым соответствуют разветвления, сравнимые по длине с λ. Для цепей, полидисперсных по числу ветвей, в это ур-ние входит среднее значение $\overline{z}_\alpha$. Для цепей, полидисперсных и по мол. весам, вместо N входит средневесовое число звеньев N_p, а $\overline{z}_\alpha$ вторично усредняется с учетом молекулярновесового определения, так что для оценки среднечисленного значения z необходимо независимо определить отношение N_p к среднечисленному числу звеньев. О. П.

6986. Кажущиеся константы переноса цепи для меркаптанов при эмульсионной полимеризации. I. Роль диффузии и коэффициентов распределения. Михан, Кольтгофф, Синха (Apparent transfer constants of mercaptans in emulsion polymerization. I. Role of diffusion and distribution coefficients. Meehan E. J., Kolthoff I. M., Sinha P. R.), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 471—482 (англ.; резюме франц., нем.)

Определялись скорость растворения и растворимость *н-* и *трет*-меркаптанов (М) (с числом углеродных атомов 8, 14 и 16) в полистирольных латексах, не содержащих свободного мономера, их коэфф. распределения между полимером и этилбензолом, а также расход М в процессе эмульсионной полимеризации при 50 и 5° в присутствии CH_3OH и без него. Получены константы переноса для *н-* и *трет*-М с радикалами полистирола, равные 19 и 4,5 соответственно, и с радикалами полидивинила 19 и 3,7 соответственно. Равновесные растворимости составляют 0,58 *г н*-октил-, 0,62 *г трет*-октил-, 0,25 *г н*-тетрадецил- и 0,26 *г трет*-гексадецилмеркаптана на 1 *г* полистирола. Кажущаяся константа переноса для *н*-тетрадецил-М возрастает в присутствии CH_3OH (22%) от 0,5 до 9. Сделано заключение, что главным фактором, определяющим значение этой константы (кроме мол. веса), является не коэфф. диффузии, а растворимость регулятора в водн. фазе. А. Л.

6987. Исследование разбавленных растворов полиметакриловой кислоты. От (Étude des solutions diluées d'acide polyméthacrylique. Oth A.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, **63**, № 8-10, 393—414 (франц.; резюме англ.)

Изучалось поведение неполно нейтрализованной ($\alpha = 0{,}35$ и $\alpha = 0{,}75$) полиметакриловой к-ты (фракция с мол. весом 43 000) при различных ионных силах с по-

мощью измерений вязкости, светорассеяния, потенциометрич. титрования и проводимости. Эффективный заряд макромолекулы найден равным 0,45 от вычисленного по степени нейтр-ции. При изменении конц-ии солей макромолекула меняет свою форму от шаровидной при конц-ии солей, стремящейся к ∞, до сильно вытянутой при конц-ии солей, стремящейся к 0. pH р-ра при постоянной конц-ии солей практически не зависит от конц-ии полимера. Л. Д.

6988. Изучение каррагенина: влияние скорости сдвига на вязкость. Массон, Горинг (Studies on carrageenin; The effect of shear rate on viscosity Masson C. R., Goring D. A. I.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 5, 895—903 (англ.)

Изучено влияние скорости сдвига на вязкость р-ров природного полиэлектролита полисахарида каррагенина (I) в воде в присутствии и отсутствие посторонних электролитов. Образец—водорастворимый экстракт красной водоросли *Chondrus crispus* — имел мол. вес 2 500 000; в опытах применялась Na-соль I. Вязкости определялись в р-рах в воде и р-рах фосфата Na $M/30$. Интервал примененных градиентов сдвига (β) 221 до 2135 $сек^{-1}$. Зависимости $\eta_{уд}/c$ от β нелинейны, что затрудняет экстраполяцию $\eta_{уд}/c$ на значение $c=0$. Авторы предлагают для характеристики вязкости полиэлектролитов определять значения $[\eta]$ при произвольно выбранной скорости сдвига выше 100 $см^{-1}$. Наличие максимума на кривых зависимости $\eta_{уд}/c$ от c наблюдается при конц-ии I, равной 0,01 $г$ на 100 $мл$, приблизительно эквивалентной конц-ии следов электролита в дистилл. воде, и объясняется подавлением ионизации I посторонними электролитами (Fuoss R. M., Gathers G. I., J. Polymer Sci., 1949, **4**, 97). Из полученных данных определен коэфф. взаимодействия Хаггинса k', который возрастает с уменьшением скорости сдвига и увеличением конц-ии электролита в р-ре. Это противоречит представлениям о сворачивании цепей в р-рах при добавлении посторонних электролитов и объясняется авторами нейтр-цией зарядов цепи, в результате чего уменьшается электростатич. отталкивание цепей и увеличивается тенденция к структурообразованию. Показано, что ур-ние вязкости $z=\eta_{уд}/c=A/(1+Bc^{1/2})+D$, где A, B и D — константы применимо для I высокого мол. веса в области конц-ий $>0{,}01$ $г$ на 100 $мл$. Из линейной зависимости $\eta_{уд}/c$ от $c^{-1/2}$ определена величина D, которая заметно зависит от β, возрастая с уменьшением β. Определены также константы A и B для скоростей сдвига $\beta=200$ и 100 $сек.^{-1}$ и показано, что они возрастают с уменьшением β. Ю. Л.

6989. Механические свойства высокополимеров. Изучение кривых распределения по молекулярным весам. I. Поливинилацетат. Шерер, Чинаи (Mechanical properties of high polymers. A study of molecular weight distribution curves. I. Polyvinyl acetate. Scherer Philip C., Chinai Suresh N.), Mod. Text. Mag., 1955, **36**, № 1, 74—76 (англ.)

Поливинилацетат средней степени полимеризации 1262 разделен на 13 фракций со степенями полимеризации в пределах 3895—437, которые после повторного фракционирования не давали изменения мол. веса. Поскольку форма дифференциальной кривой распределения определяется тремя факторами: P — степенью полимеризации, при которой наблюдается максимум кривой, H — высотой кривой в процентах для материала, имеющего степень полимеризации P и B — мерой отклонения кривой распределения от нормального распределения, то для изучения влияния каждого из трех факторов приготовлены смеси с постоянными P и B и переменным H, постоянными P и H и переменным B и постоянными B и H и переменным P. Изучены на приборах типа Шоппера механич. свойства — удлинения, напряжения при разрыве и прочность на изгиб для полученных смесей и отдельных фракций. Ю. Л.

6990. Механические релаксационные явления в высокополимерах. Шмидер, Вольф (Mechanische Relaxationserscheinungen an Hochpolymeren. Schmieder K., Wolf K.), Kolloid-Z., 1953 (1954), **134**, № 2/3, 149—189 (нем.)

В работе изучается механич. релаксация методом крутильных колебаний; модуль сдвига G и логарифмич. декремент затухания Λ даны в зависимости от т-ры при малом изменении частоты колебаний. Полученные данные показывают, что т-ра области механич. дисперсии (т-ра размягчения) зависит от мол. взаимодействия. Напр., для системы полистирол — полиизобутилен увеличение процентного содержания полиизобутилена приводит к смещению области дисперсии к более низким т-рам, вероятно, вследствие уменьшения взаимодействия между макромолекулами стирола. В противоположность этому, т-ра области дисперсии вулканизованного каучука возрастает с увеличением содержания серы. Подобный результат получен в случае хлорированного полиэтилена: с увеличением степени хлорирования т-ра области дисперсии возрастает. Фактором, увеличивающим стерич. затруднения, являются атомы хлора в молекуле полиэтилена. Изучение хлорированного полиэтилена показало также, что две области дисперсии связаны с аморфной фазой, одна — с кристаллич. Предполагается, что наличие двух дисперсионных областей вызвано возможностью образования в кристаллизующихся полимерах напряженных аморфных областей. В полиэтилене эти три области дисперсии отвечают т-рам —110, —5, —54°. Подобные три области дисперсии наблюдались и у других кристаллизующихся полимеров: поливинилиденхлорида, его сополимера с поливинилхлоридом, политетрафторэтилена, политримонохлорэтилена. Исследование полиамидов также показывает их двухфазное строение, причем зависимость G и Λ от т-ры напоминает аналогичные кривые, полученные для поливинилиденхлорида. В работе представлена таблица, в которой даны т-ры дисперсионных областей для 35 различных полимеров. А. Л.

6991. О некоторых физико-механических свойствах сложных эфиров поливинилового спирта. Ушанов С. Н., Конопова Т. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 2, 335—343

Исследованы основные физ.-мех. свойства ряда полиэфиров — поливинилформиата, поливинилацетата, поливинилпропионата, поливинилбутирата и поливинилизобутирата различных степеней замещения. Дилатометрич. методом определены т-ры стеклования T_c исследованных полимеров в зависимости от содержания в них эфирных групп. Показано, что T_c исследованных в-в (за исключением поливинилформиата) остаются постоянными до содержания свободных гидроксилов 30 мол.% и затем по мере уменьшения содержания эфирных групп повышаются. Для поливинилформиата T_c при введении 35% формиатных групп снижается, а при 60 мол.% этих групп повышается. Наличие минимума T_c для поливинилформиата при содержании 45—65 мол.% свободных гидроксильных групп авторы объясняют образованием внутримолекулярных водородных связей. В высокоэластич. состоянии по мере увеличения числа свободных гидроксилов прочность и модуль всех эфиров (кроме поливинилформиата) возрастают. Для эфиров муравьиной к-ты наблюдается минимум прочности при содержании 40 мол.% свободных гидроксильных групп. Разрывные удлинения пленок в высокоэластич. состоянии практически мало меняются при увели-

чении содержания свободных гидроксилов от нуля до 70 мол. %. Прочность и модуль полимеров в стеклообразном состоянии увеличиваются с ростом содержания свободных гидроксилов. Ю. Л.

6992. Диффузия различных веществ через гидратцеллюлозные пленки. Пакшвер А. Б., Быкова И. В., Коллоид. ж., 1954, 16, № 5, 381—386

Определялся коэфф. диффузии D NaOH, глицерина и метиленового голубого через гидратцеллюлозные пленки в стационарных (СУ) и нестационарных условиях (НУ) при т-ре 20—30°. Испытуемой пленкой заменяли боковую стенку диффузионного сосуда, через которую пропускали воду; конц-ию продиффундировавшего в-ва определяли аналитически. При СУ диффузия определяется главным образом степенью набухания пленки в диффундирующей среде, а также мол. весом M диффундирующего в-ва. Через невысушенные и не подвергавшиеся вытяжке пленки диффузия протекает быстрее, чем через пленки, высушенные под натяжением, так как в первом случае пленки имеют более рыхлую молекулярную структуру. В НУ диффузия протекает значительно медленнее, чем в СУ, так как в начале процесса пленка имеет прочную структуру, обусловленную наличием водородных связей между молекулами целлюлозы. Величина D в НУ хорошо согласуется с данными для стационарной диффузии в-в, не вызывающих набухания гидратцеллюлозы, и в то же время совпадает с данными, полученными для нестационарного процесса сорбции Cu гидратцеллюлозными волокнами. Перемешивание влияет на скорость диффузии лишь в условиях диффузии через сильно набухшие пленки ($10^{-5} > D > 10^{-7}$) и не влияет на скорость диффузии в-в, не вызывающих набухания, а также на скорость диффузии в НУ, так как при этом $D < 10^{-9}$. И. Т.

6993. Диффузия и растворимость кислорода и водорода в натрий-бутадиеновом каучуке на разных стадиях его окисления. Шанин Л. Л., Докл. АН СССР, 1954, 99, № 6, 1053—1056

Изучена диффузия и растворимость O_2 и H_2 при т-рах 40—100° в тонких (50 μ и менее) пленках натрий-бутадиенового каучука (НБК) как неокисленного, так и на стадиях окисления, отвечающих поглощению 50—450 ммолей O_2 на 54 $г$ НБК. Показано, что диффузия в тонких пленках протекает с отклонениями от закона Фака; для этих случаев дана методика измерения коэфф. диффузии путем исследования нестационарного процесса диффузии. Измерены значения коэфф. диффузии и растворимости H_2 и O_2, показано, что их зависимость от т-ры носит экспоненциальный характер. Измерены энергии активации обоих процессов. Указывается на аналогичный характер изменений диффузионных свойств НБК и натурального каучука при окислении и вулканизации. Л. Ш.

6994. Изменение постоянного тока со временем в полиметилметакрилате и стироле. Эрлик (Direct-current transients in polymethyl methacrylate and in polystyrene Ehrlich Paul), J. Appl. Phys., 1954, 25, № 8, 1056—1058 (англ.)

Изучение электропроводности полиметилметакрилата и стирола в зависимости от времени произведено на электрометре, описанном ранее (Palevsky и др., Rev. Scient. Instrum., 1947, 18, 298). Образцы выдерживались под напряжением в течение 10^1 сек. За этот промежуток времени наблюдалось непрерывное убывание электропроводности до значений порядка 10^{-20} $(ом \cdot см)^{-1}$, причем так называемого «тока насыщения» обнаружено не было. По полученным данным вычислен фактор потерь ε'' по ф-ле (Hamon B., Proc. Instn Electr. Engrs, 1952, 99, 4, 151) $\varepsilon'' = G(0,1/f)/2\pi f\varepsilon_0$, где $G(0,1/f)$ — изменение электропроводности за время, равное 1/10 от 1/f; f — частота; $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-14}$ $ф/см$. Эти значения ε'' сопоставлены с данными, полученными для фактора потерь при измерениях на мосте Шеринга на более высоких частотах. Сравнение показало, что в случае полиметилметакрилата наблюдается область абсорбции на частотах ~ 100 $гц$ при комнатной температуре. А. Л.

6995. Диэлектрический инкремент карбоксиметилцеллюлозы как функция степени ионизации. Альген (The dielectric increment of a carboxymethylcellulose as a function of the degree of ionization. Allgén Lars-Göran), J. Polymer Sci., 1954, 14, № 75, 281—286 (англ.; резюме нем., франц.)

Рассматривается изменение диэлектрич. инкремента карбоксиметилцеллюлозы (КЦ) и некоторых ее солей в зависимости от величины pH. Для свободной к-ты получен низкий диэлектрич. инкремент. Однако по мере нейтр-ции к-ты щелочью инкремент возрастает до тех пор, пока не появится избыток Na^+. Полученный результат согласуется с гипотезой о том, что электрич. момент КЦ увеличивается при комбинации зарядов Na^+ и COO^- в диполь. Это может быть также представлено как увеличение отрицательных зарядов макромолекулы при последовательном образовании ионизированной соли Na. Аналогично отмечено увеличение инкремента для натриевой соли КЦ с увеличением растворения, что объясняется уменьшением экранирующего действия Na^+. Этим же эффектом объясняется спад кривой зависимости инкремента от величины pH при избытке Na^+. При исследовании различных солей КЦ установлено, что инкремент уменьшается с увеличением радиуса иона в следующем порядке: $Li^+ > Na^+ > NH_4^+ > K^+$, тогда как ожидалось обратное. По мнению автора, это объясняется тем, что соль Li диссоциирует в большей степени, чем все остальные, поэтому она имеет больший отрицательный заряд, что вызывает увеличение диэлектрич. инкремента. Ю. П.

6996. Измерения поглощения ультразвука в каучуке. Габриэлли, Ернетти (Measurements of ultrasonic absorption in rubber. Gabrielli I., Iernetti G.), Nuovo cimento, 1955, 1, № 3, 403—(англ.; резюме итал.)

Путем измерения звукового давления определено поглощение продольных ультразвуковых волн в вулканизованном НК без наполнителя и с наполнителем (сажа в отношении 50 : 100) в зависимости от частоты (0,4—4 $Мгц$) и т-ры (4—70°). Поглощение в каучуках с наполнителем изменяется в зависимости от частоты при постоянной т-ре почти точно по параболич. закону. На аналогичных графиках для каучука без наполнителя наблюдается нарушение параболич. формы кривых. В каучуках с наполнителем при постоянной частоте поглощение уменьшается с ростом т-ры, в каучуках без наполнителя поглощение имеет минимум при т-ре, близкой к 45°. При высокой т-ре обнаружено уменьшение поглощения ультразвука в каучуках с наполнителем по сравнению с образцами без наполнителя. Полученные результаты обсуждаются в свете общей теории вязко-эластичных сред. Б. К.

6997. Основы химии макромолекул. Штаудингер (Über die Grundlagen der makromolekularen Chemie. Staudinger Hermann), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 9, 221—230 (нем.)

Обзор. Библ. 42 назв. Х. Б.

6998. Химия природных макромолекул. Зигнер (Die Chemie natürlicher Makromoleküle. Signer R.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 10, 265—270 (нем.)

Доклад. Х. Б.

6999. Исследование кинетики совместной полимеризации. Абкин А. Д. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 338—352

С помощью ур-ния для скорости совместной полимеризации, выведенного ранее автором (Докл. АН СССР, 1950, 75, 403), рассмотрены имеющиеся в литературе данные о кинетике совместной полимеризации различных мономеров. Показано, что реакционная способность радикалов возрастает в ряду: α-метилстирол, бутадиен, изопрен, стирол, метилметакрилат, винилцианид, хлористый винилиден, хлористый винил, метилакрилат, винилацетат. Наблюдающееся в ряде случаев (напр., бутадиен-винилцианид) преимущественное взаимодействие менее активного радикала с менее активным мономером объясняется, по мнению автора, увеличением реакционной способности радикала под влиянием молекулы «чужого» мономера, вследствие большей или меньшей локализации электрона в этом радикале. А. П.

7000. Некоторые соединения серы как инициаторы полимеризации. Керн (Some sulfur compounds as polymerization sensitizers. Kern R. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 5, 1382—1383 (англ.)

Серусодержащие вулканизующие агенты: тетраметилтиурам сульфид, тетраметилтиурамдисульфид, бензотиазолилдисульфид инициируют полимеризацию р-ров акрилонитрила, метакрилонитрила, метилакрилата, метилметакрилата, стирола при т-ре 95°. *п*-тиокрезол, 2-бензимидазолетиол, 2-бензоксазолетиол, 2-бензотиазометиол, тетраметилдиурамсульфид инициируют полимеризацию тех же мономеров при освещении. Эти факты авторы считают доказательством радикального механизма вулканизации под действием перечисленных в-в. Р. М.

7001. Полимеризация в водной среде без эмульгатора. Уитби, Гросс, Миллер, Костанца (Emulsifier-free polymerization in aqueous media. Whitby G. S., Gross M. D., Miller J. R., Costanza A. J.), J. Polymer Sci., 1955, 16, № 82, 549—576 (англ.; резюме франц., нем.)

Проводилась полимеризация водорастворимых мономеров — акриламида, α-метакролеина, диметилвинилэтинилкарбинола, метилвинилкетона (I) и метилметакрилата (II), а также сополимеризация дивинила (III), стирола (IV) и их смесей с водорастворимыми мономерами в водн. среде в отсутствие эмульгаторов (Э) с применением окислительно-восстановительных систем (главным образом системы персульфат К — бисульфит Na). При полимеризации I и II показано, что скорость р-ции, мол. вес полимера и продолжительность индукционного периода являются линейными функциями квадратного корня из конц-ии окислителя или восстановителя (за исключением опытов с высокой конц-ией катализатора); повышение т-ры снижает мол. вес полимера. При сополимеризации водонерастворимых мономеров (III и IV) с водорастворимыми (даже в небольших кол-вах) р-ция протекает с достаточной скоростью, и получаются устойчивые латексы с отрицательным зарядом частиц, повидимому, обусловленным адсорбцией ионов SO_4^{2-}. В противоположность эмульсионной полимеризации в присутствии Э, сополимеризация IV с нитрилом метакриловой к-ты в водн. среде без Э в начальной стадии эффективнее замедляется водорастворимыми замедлителями, чем растворимыми в масляной фазе; по достижении конверсии ~35% маслорастворимые замедлители действуют более эффективно. Даже при самой малой глубине полимеризации полимер содержит большое кол-во IV. Предложен механизм, согласно которому сополимеризация инициируется в водн. фазе, а затем протекает в полимер-мономерных частицах. А. Л.

7002. Полимеризация метилированных (в ядре) стиролов. Котон М. М., Смолюк Т. Г., Докл. АН СССР, 1955, 102, № 2, 305—306

Исследована кинетика полимеризации *п*-метилстирола (I), 2,4-диметилстирола (II), 2,4,6-триметилстирола (III) при 80—120°. Метилированные стиролы синтезированы превращением бромидов толуола, *м*-ксилола, мезитилена в карбинолы по р-ции Гриньяра с последующей дегидратацией над Al_2O_3 в соответствующие стиролы. I полимеризуется легче, чем II. III не полимеризуется ни термически, ни при инициировании перекисью бензоила. В присутствии эфирата BF_3 образуется низкомолекулярный продукт. Энергия активации полимеризации I 16, II 17,5 *ккал/моль*. Уменьшение способности к полимеризации с увеличением числа метильных групп авторы объясняют пространственными затруднениями. Р. М.

7003. Двухстадийная полимеризация. III. Исследование процесса полимеризации виниловых эфиров ненасыщенных фенолов методом инфракрасных спектров. Батлер (Two-stage polymerizations. III. Infrared evidence for the course of polymerization of vinyl ethers of unsaturated phenols. Butler George B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 2, 482—484 (англ.)

Методом ИК-спектров исследована полимеризация винилоксиэтиловых эфиров (I) замещенных фенолов общей ф-лы: $CH_2=CHO-CH_2-CH_2-OR$, где R= фенил, 2-аллилфенил, 2-металлилфенил, 2-аллил-4-хлорфенил, 2-кротилфенил. Исходные фенолы получались путем перегруппировки Кляйзена соответствующих простых эфиров. I синтезированы из винил-β-хлорэтилового эфира и соответствующих фенолов. ИК-спектры I состоят из характеристич. полос поглощения при 6,08; 6,18 и 8,32 μ, соответствующих связи C=C и винилоксигруппе. Первая стадия полимеризации проводилась в р-ре толуола при —60° в присутствии BF_3. При этом полимеризация идет по ионному механизму с образованием линейных полимеров (II); в ИК-спектре II остаются полосы поглощения при 6,08 и 6,18 μ, соответствующие аллильной двойной связи, а полоса поглощения при 8,32 μ, соответствующая винилоксигруппе, исчезает, т. е. эта стадия полимеризации протекает с участием винилоксигруппы. Путем сополимеризации I с малеиновым ангидридом (II) в присутствии перекиси бензоила (III) показана возможность радикальной полимеризации I с участием аллильной двойной связи. Вторая стадия полимеризации заключается, в нагревании II при 100° в течение 24 час. в присутствии 0,5% III и 60% гидроперекиси *трет*-бутила. При этом за счет аллильной двойной связи получаются жесткие, нерастворимые полимеры. Сополимеризация II с II или со стиролом в тех же условиях также приводит к образованию нерастворимых полимеров. Сообщение II см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1512. И. Т.

7004. О полимеризации метилметакрилата под действием γ-лучей. Шапиро, Мнжирдичян (Sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle par les rayons γ. Chapiro Adolphe, Migirdicyan Eva), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 5, 439—440 (франц.)

Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата под действием γ-излучения (источники: Ra 0,275 *кюри* и Co^{60} 25 *кюри*) при 19° и определены мол. веса образующихся полимеров. Показано, что зависимость между скоростью полимеризации V и интенсивностью излучения I может быть описана ур-нием $V=kI^{\alpha}$, где $\alpha=0{,}5$ при $I<10$ *рентген/мин*; при более высоких значениях I $\alpha<0{,}5$. Зависимость между мол. весами полимеров M и I при >10 *рентген/мин* может быть описана ур-нием $M=kI^{-\alpha}$, где α также меньше 0.5. А. П.

7005. Совместная каталитическая полимеризация ненасыщенных соединений. Совместная полимери-

зация систем: изопрен — стирол, изопрен — α-метилстирол. Липатова Т. Э., Гантмахер А. Р., Медведев С. С., Докл. АН СССР, 1955, 100, № 5, 925—928

Дилатометрическим методом исследована кинетика совместной каталитич. ($SnCl_4$) полимеризации систем: изопрен (I) — стирол (II) и I — α-метилстирол (III) в р-ре C_2H_5Cl при 0°. Определялись составы (методом ИК-спектроскопии) и молекулярные веса (осмотич. методом) соответствующих сополимеров; изучалась зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси. Полученные данные сопоставлялись с результатами по раздельной полимеризации I, II, III. В области высоких относительных кол-в I в исходной смеси сополимер обогащен II, при относительно малом кол-ве I сополимер обогащен I. Для I—III при различных составах исходной смеси состав сополимера всегда обогащен III. Константы сополимеризации $\alpha = 0{,}8$ (II) и $\beta = 0{,}1$ (I) в I—II; $\alpha = 7{,}1$ (III) и $\beta = 1{,}6$ (I) в I—III. По реакционной способности мономеры располагаются в ряд III>I>II. При изучении скоростей совместной и раздельной полимеризации систем I—II и I—III показано, что добавки I понижают скорость полимеризации III и начальную скорость полимеризации II (благодаря уменьшению скорости инициирования), с ростом относительного кол-ва II возрастают начальная и максим. скорости образования активных центров. Чередование мономеров в I—II авторы объясняют стерич. препятствиями, вследствие чего с карбониевым ионом преимущественно реагируют молекулы II. В I—III, с карбониевым ионом III не реагирует, так как наличие двух заместителей у одного углеродного атома с двойной связью в III является препятствием для протекания этой р-ции. Особенность кинетики совместной карбониевой полимеризации, по мнению авторов, обусловлена своеобразным механизмом инициирования, который рассматривается как взаимодействие комплексов, образуемых двойными связями мономеров с $SnCl_4$. Эти комплексы отличаются своей реакционной способностью и устойчивостью. Л. Я.

7006. Сополимеризация акрилонитрила с бутилакрилатом. Определение параметров сополимеризации и констант Q и e для бутилакрилата. Мюллер (Kopolymerace akrylonitrilu s butylakrylátem. Stanovení kopolymeračních parametrů a konstant Q a e pro butylakrylát. Müller Jaroslav), Chem. listy, 1954, 48, № 11, 1593—1597 (чем.)

Определены константы совместной полимеризации для системы акрилонитрил — бутилакрилат при 60°: $r_1 = 1{,}003 \pm 0{,}012$ и $r_2 = 1{,}005 \pm 0{,}005$. Параметры Альфрея и Прайса для бутилакрилата: $Q = 0{,}4$, $e = 1{,}0$. В. С.

7007. Сополимеризация хлорбутадиена с бутадиеном в растворе бензола и ацетона под влиянием перекиси бензоила. Оганесян А. Г., Сб. науч. тр. Ереванск. политехн. ин-та, 1955, № 6, 49—57

Продукты сополимеризации хлорбутадиена с бутадиеном в бензольном и ацетоновом р-рах при 50° в присутствии перекиси бензоила резко различаются по виду и свойствам: первый нерастворим и каучукоподобен, второй растворим и напоминает смолу. Процесс полимеризации в ацетоне протекает энергичнее, чем в бензоле, и результаты лучше воспроизводятся. Сделано предположение, что первичным актом при полимеризации является образование комплекса между хлорбутадиеном и перекисью. А. Л.

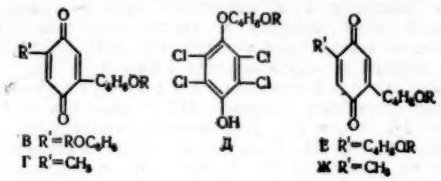
7008. Сополимеризационные характеристики этилвинилового эфира и его β-бром- и β-карбэтоксипроизводных. Прайс, Шван (Copolymerization characteristics of ethyl vinyl ether and its beta-bromo and beta-carbethoxy derivatives. Price Charles C., Schwan Theodore C.), J. Polymer Sci., 1955, 16, № 82, 577—588 (англ.; резюме франц., нем.)

Исследована совместная полимеризация этилвинилового эфира (I) со стиролом (II), акрилонитрилом (III) и этилфумаратом (IV), β-бромвинилэтилового эфира (V) со II и метилакрилатом (VI) и этил-β-этоксиакрилата (VII) со II и III; инициатор — перекись бензоила, т-ра 60°. Из данных о составе полимеров рассчитаны значения констант совместной полимеризации для систем I—III. $r_1 = 0{,}03$, $r_2 = 0{,}7$; V—II $r_1 = 0{,}02$, $r_2 = 37{,}5$; VII—III $r_1 = 0{,}02$, $r_2 = 10{,}5$; для следующих систем найдены только значения r_2: I—II 80, I—IV 2,7, V—VI 31,5, VII—II 23,5. Из полученных результатов рассчитаны значения Q (первая цифра) и e для V 0,014; 0,35 для VII 0,015; 0,3. Значения Q и e для I рассчитаны из литературных данных: $Q = 0{,}015$ и $e = -1{,}6$. V получен бромированием I с последующим дегидробромированием дибромида диэтиланилином. Попытка получить по аналогичной схеме β-хлорвинилметиловый эфир не увенчалась успехом. Этот эфир не удалось также получить ни при р-ции между ацетиленом и *трет*-бутилгипохлоритом в р-ре CH_3OH, ни обработкой иодистого β-хлорвинила метилатом Na. А. П.

7009. Механизм действия ингибиторов при полимеризации, инициированной свободными радикалами при низких температурах. Харош, Кавахара, Ньюденберг (The mechanism of action of inhibitors in free radical initiated polymerizations at low temperatures. Kharasch M. S., Kawahara Fred, Nudenberg Walter), J. Organ. Chem., 1954, 19, № 12, 1977—1990 (англ.)

Рассмотрен механизм ингибирующего действия гидрохинона (I), хинона (II), метилгидрохинона, тетрахлорхинона (III) на примере свободно-радикальной полимеризации бутадиена (IV) при низких т-рах. Третичные гидроперекиси (ROOH), реагируя с солями железа, дают свободный радикал RO·, который присоединяется к IV даже при —10°. $(CH_3)_3COOH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} OH + R(CH_3)_3CO\cdot$; $(CH_3)_3CO\cdot + C_4H_6 \rightarrow [(CH_3)_3COCH_2CH=CHCH_2\cdot]$ (A). Свободный радикал A можно рассматривать как модель свободного радикала полимера IV $RO(C_4H_6)_n\cdot$, где $n = 1$. При добавлении солей железа к смеси воды, IV, I, гидроперекиси *трет*-бутила (V) и антифриза (CH_3OH или мочевина) при —10° никакого полимера IV не образуется. Обрыва цепи по механизму Прайса (Price, Durham, J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 757; Price, J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2380) не происходит. Начальным продуктом р-ции является соединение 1,4-$(OH)_2$-2,5-$(ROC_4H_6)_2C_6H_2$ (Б) [R здесь и ниже $(CH_3)_3C$], которое затем под влиянием воздуха и солей железа превращается в (В), выход 85—95%. Продукт В был изолирован также и при применении в качестве ингибитора II. Как с I, так и со II р-ция протекает медленно и при высоких конц-ниях солей железа (1—10 мол.% от $(CH_3)_3COOH$). С хингидроном (VI) р-ция в подобных условиях протекает быстро и при небольших конц-ниях солей железа. Это доказывает, что VI является наиболее эффективным ингибитором, и что обрыв цепи осуществляется за счет соединения свободного радикала $RO(C_4H_6)\cdot$ со стабильным радикалом семихинона. Найдено, что I действует как ингибитор в присутствии окислителя, а II — в присутствии восстановителя. При применении в качестве ингибитора толухингидрона даже при избытке свободных радикалов $ROC_4H_6\cdot$ только один из них вступает в ароматич. кольцо, давая соединение (Г). III и 2,3,5,6-тетрахлоргидрохинон (VII) по механизму Прайса не реагируют. Смесь VII, IV, V и солей Fe реагирует, давая соединение (Д). Предложенный механизм ингибирования был подтвержден идентификацией продуктов Б, В, Г и Д, строение

которых было доказано данными элементарного анализа, а также хим. путем. Так, в-во **В** было превращено в

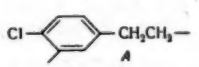


В $R'=ROC_6H_4$ **Г** $R'=CH_3$ **Д** **Е** $R'=C_6H_4OR$ **Ж** $R'=CH_3$

в-во (**Е**): При гидрировании **В** над PtO_2 1 моль **В** поглощает 3 моля H_2. Наличие в **Б** *трет*-бутоксигрупп было доказано образованием *трет*-бутилового спирта при нагревании **Б** в CH_3COOH с хлорной к-той. Метилированием **Б** было получено его диметоксипроизводное, окислением которого при помощи $KMnO_4$ получена 1,4-диметокситерефталевая к-та. Для доказательства строения **Г** были осуществлены р-ции превращения в в-во (**Ж**). Структура **Д** была доказана получением его фенилуретанового производного, а также образованием **III** при окислении **Д** окисью серебра.
С. В.

7010. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 71. О поликонденсации 1,2-дихлорэтана с хлорбензолом в присутствии хлористого алюминия. Колесников Г. С., Коршак В. В., Федорова Л. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 2, 359—364

Исследовалась поликонденсация 1,2-дихлорэтана (**I**) с хлорбензолом (**II**) в присутствии $AlCl_3$ (**III**) с целью выяснения основных закономерностей этого процесса и изучения строения образующихся при этом высокомолекулярных продуктов. Установлено, что при уменьшении избытка **II** выход высокомолекулярного продукта поли-(хлорфенилен)-этила (**IV**) увеличивается и возрастает его мол. вес, достигающий наибольшего значения при приближении соотношения реагирующих в-в к эквимолекулярному. Образование трехмерных продуктов имеет место только при эквимолекулярном соотношении **I** и **II**. Это указывает на значительное понижение функциональности C_6H_6 при введении атома Cl в бензольное ядро и на уменьшение возможности, вследствие этого, образования продуктов поликонденсации разветвленного строения. Повышение конц-ии **III** до 8—9 мол.% от **I** приводит к увеличению мол. веса **IV**, после чего дальнейшее увеличение кол-ва **III** оказывает отрицательное влияние на мол. вес **IV**. В результате исследования строения продуктов р-ции методом деструктивного окисления и хим. деструкции C_6H_6 в присутствии **III** авторами высказано предположение, что наиболее низкомолекулярным продуктом р-ции является симметричный 4,4-дихлордифенилэтан (**V**), т. кип. 163—164°/3 *мм*, выделенный в виде бесцветной жидкости и что наиболее вероятным строением элементарного звена **IV** является (*A*); **IV** может быть назван поли-(1-хлорфенилен-2,4)-этилом. Методика проведения поликонденсации **I** с **II** (см. Колесников Г. С., Коршак В. В., Смирнова Т. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, № 5, 596) с той разницей, что под вакуумом отгоняют только **V** в пределах 120—180°/3 *мм*. Мол. вес **IV** определялся вискозиметрически в C_6H_6. 10 *г* **V** сначала окисляют кипячением с 280 *мл* HNO_3 (*d* 1,1) и затем окисляют при помощи $KMnO_4$ в щел. среде, получают 4-хлорбензойную к-ту (**VI**), т. пл. 217—218° (из воды). 20 *г* **IV**, 200 *г* $K_2Cr_2O_7$, 600 *мл* H_2O и 150 *г* H_2SO_4 кипятят



A

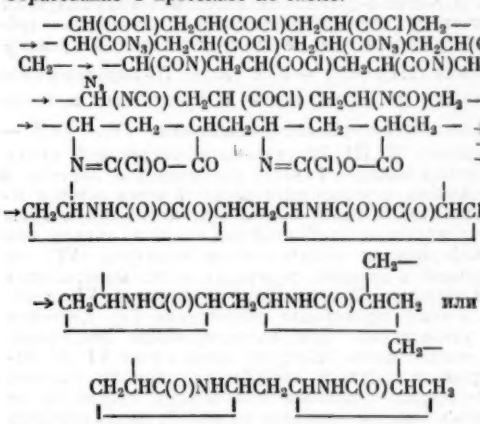
80 час., получают **VI**, т. пл. 230—235° (из воды). Смесь 20 *г* **IV**, 20 *г* **III** и 200 *мл* C_6H_6 кипятят 5 час., разлагают разб. HCl и получают 2 *г* фракции с т. кип. 150—200°/3 *мм*; перекристаллизацией из нее выделяют *п*-хлордифенилэтан, т. пл. 49° (из сп.). Сообщение 70 см. РЖХим, 1956, 4048.
Е. К.

7011. Деполимеризация декстрана под действием звуковых колебаний или ультрафиолетового света. Уотсон, Вулф (Depolymerization of a dextran with sonic vibrations or ultraviolet light. Watson P. R., Wolff I. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 196 (англ.)

За процессом деполимеризации следили по изменению вязкости 2%-ного р-ра декстрана. Для исключения влияния т-ры р-р при озвучивании охлаждался. Эксперим. данные указывают на сходство между звуковой (частота 10 *кгц*) и термич. деполимеризацией. Облучению УФ-лучами подвергался порошкообразный твердый продукт. В этом случае одновременно с деполимеризацией протекает окисление исходного в-ва. При облучении образуется водорастворимый продукт.
Б. К.

7012. Полимеры и реакции содержащихся в них групп. I. Синтез полиамфолитов. Вранкен, Сметс (Polymers and group interactions. I. Synthesis of polyampholytes. Vrancken M., Smets G.), J. Polymer Sci., 1954, **14**, № 78, 521—534 (англ.; резюме франц., нем.)

Описан метод получения полиамфолита (**I**) из полимера хлорангидрида акриловой к-ты (**II**) взаимодействием хлорангидридной группы с соседней изоцианатной, вводимой в полимерную цепь **I** по р-ции Курциуса. Образование **I** протекает по схеме:



Р-цию **II** с азидом натрия (**III**) осуществляли в диметилформамиде (**IV**) или диоксане (**V**). Показано, что т-ра р-ции оказывает большое влияние на конечное содержание N в получаемом полимере; наивысшее содержание N составляет 12,5—13% (т-ра р-ции 150°). Кол-во применяемого для р-ции **III** имеет второстепенное значение. Проведение р-ции в более высококипящих р-рителях — ацетофеноне (т. кип. 202°), диметиланилине (т. кип. 194°) не вызывает увеличения содержания N в полимере и приводит к увеличению кол-ва нерастворимого трехмерного продукта р-ции. Строение **I** было доказано при помощи кондуктометрич. и потенциометрич. титрования полимера, данными анализа на содержание N, а также хим. результатами р-ций деаминирования, бензоилирования и получением **I** действием гидроксиламина (**VI**) на **II**. На основании этих данных сделано заключение, что взаимодействие **II** с **III** сопро-

вождается образованием вдоль полимерной цепи пирролидоновых колец, легко расщепляющихся в результате щел. гидролиза с образованием полимерной молекулы со свободными амино- и карбоксильными группами. При высоком содержании в I N (12,5—13%) кол-во амино- и кислотных групп в полимере приблизительно эквивалентно, при более низком содержании N карбоксильных групп больше (напр., при 9,8% N — на 24%). Возможность образования пирролидоновых колец вдоль цепи полимера, исходя из статич. расчетов Флори (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1518), составляет 87%. Хлорангидрид акриловой к-ты (VII) получают или из PCl_3 и акриловой к-ты (VIII) (Rehberg C., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 208) или из VIII и бензоилхлорида (Stempel и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2299). Полимеризацией VII в запаянной трубке под действием УФ-лучей получают II. Взаимодействие II с III осуществляют в 1—5%-ных р-рах в IV или V при перемешивании. Полимер из р-ра осаждают ацетоном. Р-цию II с VI проводят при 120° в IV. Деаминирование осуществляют по ранее известному методу (Jirgensons, J. prakt. Chem., 1942, 161, 233). Полимер, содержащий пирролидоновые кольца, гидролизуют нагреванием 0,5%-ного р-ра полимера в 0,1 н. NaOH при 140° в течение дня в запаянной трубке. С. В.

7013. Синтез поли-N-сахаридов и поли-О-сахаридов. Михель, Химмельман (Synthese von Poly-N-sacchariden und Poly-O-sacchariden. Michel Fritz, Himmelman Wolfgang), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 10, 297 (нем.)

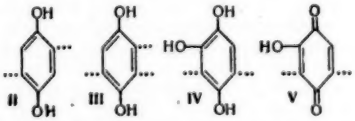
Осуществлен синтез соединений, содержащих большое кол-во глюкозных остатков (ГО). Действием поливиниламина (I) на изотиоцианат тетраацетил-β-D-глюкозы-1 и S-этил-β-D-глюкозилизотиомочевину получены соответственно поли-(тетраацетил-β-D-глюкозилтиокарбамидо)-виниламин (II) и поли-(β-D-глюкозилгуанил)-виниламин (III), $[\alpha]_D^{20}$ — 30,8° (вода); III выделен в виде бромгидрата (IV). Омылением II превращают в поли-(β-D-глюкозилтиокарбамидо)-виниламин (V), $[\alpha]_D^{20}$ — 16,5° (вода). В III ГО связаны с углеродной цепью N-глюкозированного I через гуанидиновые остатки, в V ГО связаны с углеродной цепью I через остатки N-глюкозированной тиомочевины. Взаимодействием I или его хлоргидрата со свободной глюкозой в спирте или диметилформамиде получен поли-N-сахарид (VI), не растворимый в органич. р-рителях, конц. минеральных к-тах и щелочах. При длительном кипячении VI с конц. минер. к-тами происходит отщепление ГО. Строение VI не установлено. При ацетилировании этерифицируется только часть ОН-групп. Аналогично VI из поливинилового спирта и ацетобром-D-глюкозы получен поли-О-сахарид. Отличием полученных сахаридов от природных сахаров является наличие у первых скелета из длинной цепи С-атомов. В. П.

7014. Ароматические полиуглеводороды. I. Реакции мономеров и получение полимеров. Оспос, Холл, Хаббард, Керк, Шефген, Спек (Aromatic polyhydrocarbons. I. Monomer reactions and polymer preparation. Auspos L. A., Hall Luther A. R., Hubbard James K., Kirk Wm., Jr, Schaefgen John R., Speck Stanley B.), J. Polymer Sci., 1955, 15, № 79, 9—17 (англ.; резюме франц., нем.)

Пиролизом *n*-ксилола (I) и других 1,4-диметилзамещ. ароматич. соединений получены полиуглеводороды. Изучены р-ции 3,6-диметилен-1,4-циклогексадиена (II), промежуточного продукта пиролиза. Пиролиз I осуществлен следующими методами: 1) в обогреваемой кварцевой трубке (длина 483 *мм*, диам. 51 *мм*) при 700—1100° и остаточном давлении 1—5 *мм*, 2) в той же трубке при парц. давлении I 10—13 *мм* и общем атмосферном давлении в смеси с перегретым водяным паром (960°), 3) на накаленной Pt-проволоке (1100°) при общем давлении I и инертного газа ~20 *мм*, 4) в взрывной смеси воздуха и светильного газа (1000°). Наилучший выход поли-*n*-ксилилена (III) (12,1%) получен первым способом (подача I 64 *г* в 1 час, 960°, ~1,5 *мм*), который применялся в последующих опытах. Другими способами получили III с выходом соответственно 2%, 1% и 4%. Из *n*-метилбензилхлорида (760°) получили 16,7% III. Полиуглеводороды синтезированы также из дурола (875°, 5,2%), хлор-*n*-ксилола (IV) (900°, 6%), псевдокумола (V) (900°, 5,3%), гексаметилбензола (900°, 0,24%), 2-фенил-*n*-ксилола (960°, 1,2%), *n*-метилбензилбромида (765°, 7,9%), *n*-ксилиендихлорида (VI) (760°, 50%), *n*-ксилилендибромида (760°, 17%). 2,5-диметиланизол, *o*-ксилол, *м*-ксилол, *n*-цимол, мезитилен, α-фенил-*n*-ксилол и 2,5-диметилфуран при пиролизе не образовали полимеров. В условиях пиролиза I образует с IV 5,9% и с V 8,6—10,2% сополимера. При пиролизе I в присутствии Cl_2 выход III растет до 18—28%. Охлаждением газов пиролиза I до —190° не удалось выделить II, но при их взаимодействии с J_2 получен *n*-ксилилендиодид (Scwarc, J. Polymer Sci., 1951, 6, 319). Взаимодействием II с NO, $(CN)_2$, S, SO_2 и $CH_2{=}CHCN$ не получены определенные в-ва; с малеиновым ангидридом и хлоропреном образованы сополимеры; C_2H_4, бутадиен, CO, N_2, NH_3, NH_2CH_3, оксалилхлорид, $COCl_2$, CCl_4, стирол, Hg и *бис*-циклопентадиенил железа не оказывали влияния на полимеризацию I в III; с Te получено 0,03% летучего соединения (*n*-$TeCH_2$, $C_6H_4CH_3)_2$ (?); при пиролизе I в присутствии C_2H_2 не получено III; C_2H_2, добавленный к газам пиролиза, не реагирует с ними; с Br II образует 11, 7% *n*-метилбензилбромида, а с HCl — следы *n*-метилбензилхлорида. II в небольшой части существует в виде *n*-ксилиленового бирадикала (р-ция с *n*-нитрозодиметиланилином). Сделаны неудачные попытки синтезировать II: 1) дегидратацией *n*-метилбензилового спирта, 2) по р-ции Чугаева. Из 0,1 моля *n*-метилбензилового спирта, 0,11 моля CH_3J и 0,1 моля CS_2 получили 86% метил-*n*-метилбензилксантогената, т. кип. 150°/0,4—1 *мм*, не разлагающегося даже при дистилляции при атмосферном давлении, 3) по р-ции Штаудингера из хинона и кетена (пат. США 2481742). III получен также при помощи ионной р-ции из VI в присутствии Na в нафталине. Смесь 5,5 *г* нафталина и 3 *мл* 50%-ной дисперсии Na в I (приготовленной в атмосфере N_2) растворили в 70 *мл* $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ и при —60° по каплям добавляли к р-ру 2,6 *г* VI в 25 *мл* того же р-рителя. После кипячения (2 часа) получили 77% III. Е. З.

7015. Реакция бензохинона со щелочью. Эрдтман (Die Reaktion von Benzochinon mit Alkali. Erdtman H.), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1955, 69, № 1-3, 38—43 (нем.)

Установлено, что при действии щелочи *n*-бензохинон (I) диспропорционируется с образованием «хинонгуминовых к-т» различного состава и гидрохинона. Выход последнего достигает 63% при действии 15 н. NaOH и уменьшается с уменьшением конц-ии щелочи. На основании выхода гидрохинона в ряде опытов и изучения свойств гуминовых к-т, полученных при действии на I CH_3COONa (метилирование $(CH_3O)_2SO_2$ в отсутствие кислорода; восстанавливающее ацетилиро



вание $(CH_3CO)_2O$ в присутствии Zn), установлено, что «хинонгуминовые к-ты» являются полимерами, в которых бензольные или хинонные ядра связаны С—С-связями. Полимеры, полученные действием разб. щелочей на I, повидимому, имеют, наряду с другими, звенья цепи, соответствующие структурам (II) и (III), а действием концентрированных щелочей — вероятно, структуры (IV) и (V). А. Г.

7016. Новые промежуточные продукты при образовании лигнина. Фрейденберг, Шлютер (Weitere Zwischenprodukte der Ligninbildung. Freudenberg Karl, Schlüter Herbert), Chem. Ber., 1955, 88, № 5, 617—625 (нем.)

Дегидрирование конифирилового спирта редоксазой шампиньонов при pH 5 приводит к образованию (в скобках указан выход в %): нерастворимого полимера (45), дегидродиконифирилового спирта (26), DL-пинорезинола, т. пл. 158° (из лигр.) (13), α-гваяцилглицерин-β-конифирилового эфира $C_{20}H_{24}O_7$ (I) (9) и конифирилового альдегида (0,2). I аморфен, имеет (судя по ИК-спектру) *транс*-конфигурацию, оптически неактивен, при хроматографировании на бумаге (вода, насыщ. бзл., восходящий ток) $Rf = 0{,}63$, как и для изомерного I оливила (Vanzetti, Dreyfuss. Gazz. chim. ital., 1934, 64, 381); при хранении или действии редоксазы полимеризируется, теряя растворимость в воде. При нагревании с 28 %-ной H_2SO_4 I отщепляет 1,35% CH_2O. Гидрированием I (в CH_3OH с $Pd/BaSO_4$) получен гваяцилглицерин-β-дигидроконифериловый эфир, образующий с динитрофторбензолом соответствующий моно-динитрофениловый эфир $C_{26}H_{28}O_{11}N_2$, выход 76%, т. пл. 150° (из водн. сп.). Разделение указанных в-в проводилось методом противоточного распределения в системе водн. CH_3OH (30 об. % H_2O): : CH_2Cl_2. А. Ю.

7017. Полимерные хиноны как модели гуминовых кислот. Плёц (Polymere Chinone als Huminsäuremodelle. Ploetz Th. von), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1955, 69, № 1—3, 50—58 (нем.)

Оксихиноны, образующиеся дегидрированием оксигидрохинонов, обладают сильнокислотными свойствами и дают УФ-спектр, близкий непрерывному спектру природных гуминовых к-т. Для получения полимерных хинонов водн. р-р выделенной соли диазония из *n*-фенилендиамина добавляли к р-ру бензохинона, диоксихинона или фенилхинона; нерастворимый продукт р-ции обычно подвергали восстановительному ацетилированию и фракционировали ацетаты. Аналогично хинон вводили в р-цию с солью диазония из аминогидрохинондиметилового эфира и из 2,5-диаминогидрохинондиметилового эфира. 1,4-дихинонилбензол (I), красно-оранжевые иглы, т. пл. 195—195,5° (из бзн.); УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 270 *мμ*; бесцветный тетраацетат соотв. гидрохинона, т. пл. 147—148°; легко окисляющийся гидрохинон, т. пл. 190,5°. Для хинонов этого ряда характерно обратимое выцветание сухих препаратов на свету. При восстановлении I или окислении соответствующего гидрохинона образуется сине-черный хингидрон (ХГ); в смеси р-ров I и его гидрохинона ХГ образуется очень медленно. Осадок, образующийся из бензиновых р-ров бензохинона и фенилгидрохинона (сразу) или из р-ров гидрохинона и фенилхинона (медленно), является не смешанным ХГ, а смесью 2 простых соотв. ХГ. Приведены кривые УФ-спектров I в диоксане до и после освещения, а также I и 4-окси-I в $CHCl_3$. Возможна таутомеризация I с образованием *о*-хиноидной формы. Л. М.

7018. Реакция целлюлозы с уксусной кислотой. Хиллер (The reaction of cellulose with acetic acid. Hiller L. A., Jr), J. Polymer Sci., 1954, 14, № 78, 555—577 (англ.; резюме франц., нем.)

Изучалась кинетика гетерог. р-ции целлюлозы с 95,2—99,5%-ной CH_3COOH при 84,4—115,1°. Сравнение полученных кажущихся «констант равновесия» с истинными константами, найденными ранее путем изучения гомог. р-ции ацетатов целлюлозы с CH_3COOH и H_2O (РЖХим, 1955, 18358), показало, что в случае гетерог. р-ции только 11,9% гидроксильных групп целлюлозы способны к взаимодействию с CH_3COOH. Пониженная реакционная способность остальных, по мнению автора, объясняется тем, что они соединены между собой водородными связями. Необходимость затраты дополнительной энергии на разрыв этих связей приводит к значительному повышению константы равновесия ($K_{100°} = 4 \cdot 10^3$) по сравнению с константой равновесия р-ции ацетилирования несвязанных групп ($K_{100°} = 6{,}3$). Часть реакционноспособных групп взаимодействует с к-той очень медленно и с небольшой энергией активации (2,7 *ккал/моль*). Высказано предположение, что эти группы находятся внутри волокна, и скорость р-ции лимитируется скоростью диффузии CH_3COOH внутрь волокна. Остальные группы реагируют быстрее и с большей энергией активации (14,3 *ккал/моль*), кинетика их взаимодействия с CH_3COOH не отличается от кинетики гомог. ацетилирования; они, повидимому, находятся в легкодоступных положениях, напр. на поверхности волокон. И. В.

7019. Физико-химическое исследование крахмала. Часть I. Характеристика крахмала, содержащегося в семенах *Hevea brasiliensis*. Гринвуд, Робертсон (Physicochemical studies on starches. Part I. The characterization of the starch present in the seeds of the rubber tree, *Hevea brasiliensis*. Greenwood C. T., Robertson J. S. M.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3769—1778 (англ.)

Крахмал семян *Hevea brasiliensis* связан с белком. Путем встряхивания суспензии крахмала с толуолом достигалась денатурация белка и его удаление. Крахмал далее очищали обработкой бутанолом. Содержание амилозы в очищ. материале составляло 20%. Фракция амилопектина выделялась тимолом по описанному ранее методу (Haworth, и др., Nature, 1946, 157, 19) и очищалась бутанолом. Очищ. амилоза выделялась путем многократного переосаждения бутанолом. Как показало метилирование и окисление периодатом средняя длина элементарных цепочек в амилопектине равна 23 ± 1 глюкозным остаткам. Определение мол. веса ацетилированного амилопектина в $CHCl_3$ дало величину 1 800 000 (~ 6000 глюкозных остатков). Мол. вес ацетилированной амилозы 4 400 00 (~ 1 500 глюкозных остатков). С. П.

7020. Химия растительных таннинов. IX. Квебрахо. Патнам, Рокетт (The chemistry of vegetable tannins. IX. Quebracho. Putnam Robert C., Rockett John C.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1953, 48, № 7, 368—373 (англ.)

Исследованы: экстракт квебрахо, очищ. р-рителями, $C_{31}H_{28}O_{11} \cdot H_2O$ (I), экстракт, очищ. известью $C_{31}H_{28}O_{11} \cdot 3H_2O$ (II) и метилированный квебрахо (III). $[\alpha]_D^{20}$ (с 0,417; вода): I = + 55,1°, II + 55,7° (с поправкой на содержание воды). 6 *г* I тозилировано в пиридине действием 28 *г* *n*-толуолсульфохлорида (IV) в течение 12 час; смесь вылита в разб. H_2SO_4, осадок промыт водой и CH_3OH, тозилирован повторно (7 *г* IV); получено тозилпроизводное $C_{31}H_{20}O_3$ $(CH_3C_6H_4SO_2O)_8$ (V), вы-

ход 15 *г*, спекается при 112°, $[\alpha]_D^{25}+8{,}82°$ (0,17 *г* в 15 *мл* ацетона). При нитровании V (1 *г* + 20 *мл* конц. HNO_3, нагревание до кипения, 10 мин.) происходит расщепление молекулы и образуется мононитросоединение $C_{37}H_{49}O_{21}NS_3$, выход 0,6 *г* т. разл. 112°, $[\alpha]_D^{25,5}+$ +9,8 (0,1 *г* в 9,8 *мл* хлф.). 10 *г* I + 15 *г* Zn-пыли сплавлены со смесью 10 *г* NaOH + 10 *г* KOH, плав растворен в воде, р-р подкислен HCl (к-той), извлечен этилацетатом, р-ритель удален, остаток растворен в эфире и осажден C_6H_6; выход продукта расщепления $C_{23}H_{29}O_8 \cdot 0{,}5H_2O$ (VI) 0,75 *г*, т. пл. 146—148°. Из 0,2 *г* VI действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине получено 0,25 *г* ацетата $C_{23}H_{13}O\,(OCOCH_3)_7$, т. пл. 131—132,5° (из сп.). Метилированием (CH_2N_2) из 0,2 *г* VI получено 0,11 *г* продукта $C_{23}H_{16}O_4(OCH_3)_4$, т. пл. 162—164°. 4 *г* I нагреты с 10 *г* NaOH + 10 *г* KOH в 20 *мл* воды (100°. 20 мин.); из р-ра выделено 0,26 *г* смеси протокатеховой и β-резорциловой к-т, идентифицированных по т-рам плавления, хроматографированием и производными. Метилирование III посредством $(CH_3)_2SO_4$ в диметиланилине (водяная баня, 15 мин.) привело к снижению числа OCH_3-групп с 7 до 6; получено растворимое в щелочах в-во $C_{31}H_{22}O_5(OCH_3)_6 \cdot 2H_2O$, выход 0,2 *г*, т. разл. 160°. Тозилирование III также ведет к деметилированию. Сплавлением 2 *г* III с 4 *г* NaOH + 6 *г* KOH получено 0,85 *г* растворимого в C_6H_6 продукта расщепления $C_{23}H_{16}O_4(OCH_3)_4$, при окислении которого $KMnO_4$ образуется вератровая к-та. Исправлены прежние данные для метилированного экстракта мангрового дерева (см. сообщение IV, J. Amer. Leathers Chemist Assoc., 1952, **47**, 512): состав $C_{36}H_{19}O_5(OCH_3)_7 \cdot 2H_2O$, $[\alpha]_D^{25}+$ + 46,8° (*с* 0,77, ацетон). Получение I и II см. Putnam, Gensler, J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1951, **46**, 613). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 15062.

7021 Д. О межмолекулярных взаимодействиях в растворах высокополимеров. Роот Л. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Саратовск. ун-т, Саратов, 1955

7022 Д. Спектрально-химическое исследование окисления целлюлозы. Ермоленко И. Н. Автореф. дисс. канд. хим. н., Белорус. ун-т, Минск, 1955

7023 Д. Изучение химии лигнанов и лигнина. Дитрих (Beiträge zur Chemie der Lignane und des Lignins. Dietrich Heinz. Diss., Naturwiss.-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 222 (нем.)

7024 Д. О некоторых амидах олигокислот полигексаметиленадипинамида (найлон 66) и определение аминогрупп в полиамидах. Ратгебер (Über einige Oligosäureamide des Polyhexamethylenadipinamids (Nylon 66) und die Bestimmung der Aminogruppen in Polyamiden. Rathgeber Peter. Diss., Naturwiss.-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 227 (нем.)

7025 Д. О синтезе простых модельных веществ лигнина и их реакционной способности по отношению к раствору бисульфита натрия. Румпф (Über die Synthese von einfachen Ligninmodellsubstanzen und ihre Reaktionsfähigkeit gegen Natriumbisulfitlösung. Rumpf Günther. Diss., Naturwiss.-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 227 (нем.)

7026 Д. Синтезы поливиниламинов. Шейблер (Synthese des Polyvinylamins. Scheibler Ulrich. Diss., Techn. Univ. Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 21, 1769 (нем.)

См. также: Синтезы высокомолекулярных в-в 7976, 8141, 8170—8174, 8176—8179, 8181, 8183, 8199, 8202, 8204—8209, 8211, 8219—8221, 8225, 8226, 8228, 8229, 8231—8239, 8241, 8243, 8245, 8247, 8408, 8409, 8411, 8417, 8425, 8429, 8430—8432. Др. вопр. 6417

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

7027. Метод корреляции рядов. Литчфилд, Уилкоксон (The rank correlation method. Litchfield John T., Jr, Wilcoxon Frank), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 299—300 (англ.)

Для удобства применения корреляционного анализа, в частности в контроле производства, составлены таблица критич. (наименьших) сумм квадратов разностей рядов и номограмма, позволяющая производить непосредственный отсчет коэфф. корреляции рядов. Таблица и номограмма относятся к 6—40 парам наблюдений и к двум уровням вероятности 0,05 и 0,01. Приведен пример применения метода в контрольных анализах смеси ингибиторов коррозии. В. М.

7028. Определение произведения растворимости осадков гидратов окиси металлов. I. О реакции иона алюминия с ионом гидроксила. Сабо, Чаньи, Кавай (Bestimmung der Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxydniederschlägen. I. Über die Reaktion des Aluminium-Ions mit dem Hydroxyl-Ion. Szabó Z. G., Csányi L. J., Kávai M.), Z. analyt. Chem., 1955, **146**, № 6, 401—414 (нем.)

Произведение растворимости (ПР) гидроокисей металлов определяли путем оценки активности ионов металла и pH р-ра. Изучены изменения pH при титровании подкисленной соли металла щелочью. При титровании 1 *мл* 0,1 *М* $KAl(SO_4)_2$ (+ 20,00 *мл* 0,1 н. H_2SO_4) щелочью (0,1 н. NaOH) получена кривая pH — кол-во щелочи (в *мл*), $\Delta pH/\Delta X$, в основном соответствующая теоретич. При нейтр-ции к-ты pH изменяется по ур-нию $[H^+]+[OH^-]=K_W$ (1), с момента выпадения осадка по ур-нию $Al^{3+}+3OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3$ (2), по окончании процесса осаждения по ур-нию $H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$(3). На отрезке кривой, соответствующим нейтр-ции в соответствии с ур-нием (3) $pH = -\lg[C_S V_1/(V_0+V) - C_B V/(V_0+V)]$, где C_S, V_1 — соответственно конц-ия и объем добавленной к-ты, C_B, V — щелочи, V_0 — первоначальный объем р-ра. На участке осаждения в соответствии с ур-нием (2) $pH_{(2)} = P_{k_q} - (P_L + P_{Al^{3+}})/3$ (4). В этих условиях $pH_{(1)} = pH_{(2)} = pH_X$. Титрование после окончания осаждения ведет к скачкообразному увеличению pH и при значительной конц-ии OH^- начинается растворение осадка по ур-нию $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + 2H_2O$. При этом $K = [AlO_2^-] \cdot [H_2O]^3/[Al(OH)_3][OH^-]$. $K_w = [H^+][OH^-]$; отсюда $[OH^-] = K_W/[H^+]$; $K[Al(OH)_3] \cdot K_W/[H_2O]^2 = [H^+] \cdot [AlO_2^-] = L_{(2)}$; $pH_{(3)} = pH_{L(2)} - P_{AlO_2^-}$. После окончания растворения $pH_{(3)} = pH_{(1)} = pH_y$. Точки перегиба

кривой P_x и P_y соответствуют началу выпадения осадков при нейтр-ции и при подкислении р-ра алюмината. Точный метод практич. определения ПР заключается в замере pH равновесия на отрезке осаждения и расчете по ур-нию: $P_L = 3[P_{K_W} - pH) + \lg[C_{Al} \cdot V_2/(V_0 + V_x + V') - C_b V'/3(V_0 + V_x + V']$, где P_{K_W} — ионный показатель воды, C_{Al} — начальная конц-ия Al^{3+}, V_2 (в *мл*) — начальный объем р-ра соли Al, $V_0 = V_{(к-ты)} + V_2 + V_{воды}$, V_x — объем щелочи, израсходованной на нейтр-цию к-ты, V — объем щелочи, добавленной после начала осаждения, C_b — конц-ия щелочи. При проведении опыта к р-ру соли Al добавляют 20 *мл* 0,1 н. H_2SO_4, 40 *мл* воды и титруют 0,1 н. NaOH. При определении ПР в щел. среде к р-ру соли Al добавляют 4 *мл* 0,5 н. H_2SO_4, избыток 0,2 н. NaOH (на нейтр-цию, осаждение $Al(OH)_3$ и последующее растворение), 40 *мл* воды и титруют 0,1 н. H_2SO_4. Изменение pH определяют потенциометрически с Sb-электродом, соблюдая постоянные условия перемешивания. Начало выпадения осадка (помутнение) контролируют нефелометрически. Н. М.

7029. Тиоацетамид. Сероводород в твердом состоянии. Леонхардт (Thiocetamid. Schwefelwasserstoff in fester Form. Leonhardt H.), Chem. Labor und Betrieb, 1955, **6**, № 6, 327—329 (нем.)

Обзор некоторых применений тиоацетамида в качеств. и колич. анализе. Г. П.

7030. Применение некоторых солей тритиоугольной кислоты в качественном анализе катионов. Кахельская (O zastosowaniu niektórych soli kwasu trójtioweglowego w analizie jakościowej kationów. Kachelska O.), Przem. chem., 1955, **11**, № 6, 317—320 (польск.; резюме русс., англ.)

Описан простой метод приготовления ~1 *M* водн. р-ров Na-соли тритиоугольной к-ты. При 10-кратном разбавлении р-р этот почти лишен запаха и отличается постоянством состава; он применяется в качестве группового реактива вместо H_2S для осаждения сульфидов катионов II и III группы. Г. М.

7031. Титрование оснований дифенилфосфатом в некоторых водных и неводных растворителях. Дейвис, Хецер (Titrations of bases with diphenyl phosphate in some aqueous and nonaqueous solvents. Davis Marion Maclean, Hetzer Hannah B.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **54**, № 6, 309—320 (англ.)

Титрование дифенилфосфатом (I) производят в различных р-рителях, в том числе, воде и C_6H_6. I является сильной к-той, обладает высоким эквивалентным весом (250,19), легко получается и сохраняется в форме безводн. кристаллов, при обычной т-ре не подвергается гидролизу и алкоголизу. I применим в ацидии- и алкалиметрии и может быть использован в качестве кислотного катализатора при изучении поведения органич. к-т. В. М.

7032. Метаванадат натрия как реактив при объемном анализе. II. Метод применения хлористого иода. Сингх, Сингх (Sodium meta-vanadate as volumetric reagent. II. Iodine monochloride method. Singh Balwant, Singh Ranjit), Analyt. chim. acta, 1954, **11**, № 5, 412—416 (англ.; резюме франц., нем.)

В качестве окислителя при косвенном определении H_2O_2, PbO_2, MnO_2, SeO_2, $K_2S_2O_8$, $CaSO_4$, HCOONa, Na_2S предложен $NaVO_3$. К анализируемому р-ру приливают 5 *мл* 0,02 *M* JCl, 5 *мл* $CHCl_3$, HCl до 7,0—7,5 н. и титруют р-ром $NaVO_3$ до перехода фиолетовой окраски органич. слоя в светложелтую. Часть I см. РЖХим., 1955, 18919. Н. С.

7033. Роль ионов серебра при окислении Cr(3+) до Cr(6+) и Mn(2+) до Mn(7+) персульфатом аммония в кислом растворе. Эльшлегер [Die Funktion der Silber-Ionen bei der Oxydation von Chrom (III) zu Chrom (VI) bzw. Mangan (II) zu Mangan (VII) in saurer Lösung mittels Ammoniumpersulfat. Oelschläger W.], Z. analyt. Chem., 1955, **114**, № 1, 27—28 (нем.)

При изучении окисления Cr(3+) до Cr(6+) и Mn(2+) до Mn(7+) персульфатом аммония в сернокислом р-ре (при кипячении) в качестве индикатора на H_2O_2, образующейся при разложении промежуточного продукта — к-ты Каро, применяли Ti^{4+}. В отсутствие Ag^+ колич. окисление не достигается из-за того, что присутствующая в кислом р-ре H_2O_2 частично восстанавливает Cr(6+) и Mn(7+). В присутствии Ag^+ перекись водорода разлагается с выделением O_2. Cr(3+) и Mn(2+) окисляются количественно. Л. Ч.

7034. О применении 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в аналитической химии. Чжэн Гуан-лу, Брей [1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as a possible analytical reagent. Cheng Kuang Lu, Bray Roger H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 782—785 (англ.)

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (I) образует с ионами тяжелых металлов окрашенные внутрикомплексные соединения. За исключением Co и Pd, дающих с I зеленую окраску, полученные соединения окрашены в красный цвет. Образование данного комплекса для каждого металла происходит в определенных границах pH; соединение Zn устойчиво при pH 3,5—5,0, Cu — 0,5—1,5; Cd — 5,0—6,5, Th — 3,7—7,0; Tl — 10,5—11,0 и т. д. Краситель применим как индикатор при титровании названных элементов этилендиаминтетрауксусной к-той (II). В отличие от мурексида и эриохром черного Т, он позволяет производить титрование в присутствии щел.-зем. металлов. Однако реактив неспецифичен и определение металлов в смесях затруднительно. Образование окрашенных комплексов и лаков использовано для обнаружения и колориметрич. определения различных элементов. Большинство из этих соединений экстрагируют изоамиловым спиртом или CCl_4; для сравнения окрасок употребляют органич. слой либо водн. р-р с добавкой гуммиарабика. II предотвращает взаимодействие со всеми исследованными металлами, F^- и цитраты препятствуют р-ции I с Fe(3+), Bi, Pb, Th, Hg(2+) и Pt; в присутствии CN^- с I реагируют только Pb и Bi. Очень специфичны р-ции I с Co и Pd, которым не мешают никакие другие металлы. Л. Х.

7035. Применение арилоксикислот жирного ряда в неорганическом анализе. Датта (Use of aryloxy fatty acids in inorganic analysis. Datta Sachindra Kumar), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 15, 439 (англ.)

Синтезированы *о*-нитрофенокси-, *о*-крезокси-, *п*-крезокси-, β-нафтокси-, гваякокси-, тимокси-, салицилокси-, альдегидфенокси-, 2-карбоксифеноксиуксусные и -пропионовые к-ты. Некоторые из этих к-т пригодны для определения Hg, Fe, Th, Zr и U. Указанные элементы могут быть отделены от многих других ионов в соответствующих условиях. Th, Zr и U могут быть разделены регулированием pH смеси. Для определения Hg, Fe и Th применим весовой метод. Т. Л.

7036. Устойчивый раствор крахмала для иодометрии. Холлер (Stable starch solutions for iodometry. Holler Albert C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 866 (англ.)

Предложен новый состав и способ приготовления устойчивого р-ра крахмала — индикатора для иодометрии. Индикатор представляет собой 5%-ный р-р

XUM

крахмала (I) в формамиде (II), приготовленный перемешиванием в течение 1 мин. суспензии 5 *г* I в 30 *мл* холодного II с 65 *мл* горячего (100—110°) II. Полученный р-р прозрачен, имеет умеренную вязкость и смешивается с водой. При взаимодействии описанного индикатора с J_2 образуется адсорбционный комплекс с интенсивносиней окраской. При избытке <10 *мл* II с J_2 не реагирует, что устраняет возможность ошибок, так как при иодометрии применяется <0,5 *мл* р-ра индикатора. 5%-ный р-р I в II сохраняется без изменения физ.-хим. свойств или потери чувствительности к J_2 в течение 8 месяцев. Л. Х.

7037. Флуоресцентные кислотно-щелочные индикаторы. Кошелева Г. Н., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 8, 900—906

Обзор литературы и опыт составления рационального набора индикаторов. Библ. 55 назв. Н. Ч.

7038. Разделение, очистка и химический анализ с помощью ионообменной смолы. Минами, Ёсино, Фудзимото, Исимори (イオン交換樹脂による分離·精製·分析·南英一, 吉野諭吉, 藤本昌利, 石森達二郎), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ Synth. Chem., Japan, 1953, **11**, № 9 340—346 (япон.)

Обзор. Библ. 80 назв. Ц. Ч.-Д.

7039. Разделение неорганических катионов при помощи осадочной хроматографии в колонке. Сообщение II; Сообщение III. Модель для истолкования количественных соотношений, наблюдаемых при осадочной хроматографии в колонке. Четини, Рикка (Separazione di cationi inorganici mediante cromatografia di precipitazione su colonna. Nota II; Nota III. Proposta di un modello per l'interpretazione delle relazioni quantitative riscontrate nella cromatografia di precipitazione su colonna. Cetini Giuseppe, Ricca Franco), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 4, 419—446 (итал.)

Сообщение II. Порядок осаждения отдельных катионов в колонке с силикагелем, пропитанным различными осадителями, следующий (ионы, разделенные только запятой, занимают в ряду одно место): осадитель силикат Na Hg^{2+} — Fe^{3+}, Hg_2^{2+} — Al^{3+} — Cu^{2+} — Ag^+ — Zn^{2+} — Cd^{2+} — Co^{2+} — Ni^{2+}; алюминат Na Hg^{2+} — Fe^{3+} — Hg_2^{2+} — Ag^+ — Pb^{2+} — Cu^{2+} — Zn^{2+} — Cd^{2+} — Co^{2+}, Ni^{2+}; арсенит Na Hg^{2+} — Fe^{3+}, Hg_2^{2+} — Al^{3+} — Ag^+ — Pb^{2+} — Cu^{2+} — Zn^{2+} — Cd^{2+} — Co^{2+} — Ni^{2+}; тетраборат Na Hg^{2+} — Fe^{3+}, Hg_2^{2+} — Al^{3+} — Ag^+ — Pb^{2+} — Cu^{2+} — Zn^{2+} — Cd^{2+} — Co^{2+}, Ni^{2+}. Длина зон отдельных катионов пропорциональна кол-ву пропущенных через колонку миллиэквивалентов катиона, что дает возможность применения хроматографии в колонке для колич. анализа.

Сообщение III. Предложена модель для истолкования колич. зависимостей при осадительной хроматографии, основанная на предположении о полной нерастворимости осадков в воде, их неподвижности и мгновенности р-ции осаждения. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 34645. Б. А.

7040. Ионообменные смолы, применяемые в аналитической химии. XII. Определение адсорбционной зоны при помощи высокочастотного метода. Хонда. (分析法に利用されるイオン交換樹脂. 第12報. 高周波による吸着帶の測定. 本田雅健), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 5, 371—373 (япон.)

В анод высокочастотного осциллятора вставляется стеклянная трубка, содержащая катионит. Смола, адсорбируя H^+, Na^+ или Ba^{2+}, дает различные токи и этим методом может быть установлена часть смолы, содержащая ионы металлов. Часть XI см. Нихон кагаку дзасси, 1952, **73**, 539. Chem. Abstrs, 1953, **47**, № 6, 2625; K. Jamasaki.

7041. Ионообменные смолы, применяемые в аналитической химии. XIII. Растворение сульфата бария ионообменными смолами. Хонда, Ёсино, Вабико (分析法に利用されるイオン交換樹脂·第 13 報. イオン交換樹脂による硫酸バリウムの溶解について. 本田雅健, 吉野諭吉, 我孫子辰毅), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 5, 373—378 (япон.)

При прибавлении к суспензии $BaSO_4$ смеси катионита и анионита и встряхивании происходит полное растворение $BaSO_4$. Это явление обусловлено адсорбцией ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-}, находящихся в р-ре: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} + 2HR + 2ROH \rightarrow BaR_2 + R_2SO_4 + 2H_2O$, где RH и ROH — катионит и анионит.

Chem. Abstrs, 1953, **43**, № 6, 2568; K. Jamasaki.

7042. Амперометрическое обнаружение ионов в хроматограммах на бумаге. Врис, Дален (Amperometrischer Nachweis von Ionen in Papierchromatogrammen. Vries G. de, Dalen E. van), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 11, 1028—1032 (нем.)

Для обнаружения ионов щел. металлов 0,7 *мл* р-ра наносят на полоску бумаги ватман № 1 (на расстоянии 2,5 *см* от конца) и через 5 мин. хроматографируют восходящим способом смесью $C_5H_{11}OH$-CH_3OH (3 : 7). Полоски сушат на воздухе и пропускают в продольном направлении между 2 стальными валками (с постоянной разностью потенциалов в 4—80 *в*); к концам верхнего валка подвешены грузы в 1,5 *кг*; нижний валок на 1,5 *см* уже бумажной полоски. Валки приводят во вращение синхронным мотором; бумага движется со скоростью 0,25 *мм/сек*. Ионы обнаруживают по увеличению силы тока, измеряемой гальванометром (1° соответствует 0,01 *мка*). Чувствительность гальванометра регулируют таким образом, чтобы при прохождении полосы без пятен отклонение стрелки соответствовало 5 делениям. Показания снимают по звуковому сигналу через каждые 3 сек. Чувствительность метода: для Li<1 γ; Na < 3γ; K<5 γ. Сульфаты не разделяются. При длине хроматограммы 15 *см* продолжительность испытания 10 минут. Н. С.

7043. Развитие электрохимических методов анализа за 1950—1952 гг. Козловский М. Т., Завод. лаборатория, 1953, **19**, № 7, 794—801

Обзор работ по электроанализу, внутреннему электролизу, цементации и кулонометрии. Библ. 87 назв. В. З.

7044. О силе тока во время титрования по методу заторможенной конечной точки. Кис (Sur l'intensité du courant pendant un titrage «dead stop». Kies H. L.), Analyt chim. acta, 1954, **10**, № 2, 161—167 (франц.)

Зависимость между относительной силой тока (j_1), относительным избытком прибавленного реактива во время титрования обратимых окислительно-восстановительных систем по методу заторможенной конечной точки выражается гиперболой, высота горизонтальной асимптоты которой $j_1 = (\sqrt{\Delta'}+1)^2/(\Delta'+1)$, где Δ — приложенная разность потенциалов $\Delta = (RT/z_1F)y \times \times \ln\{[(a+i)(b+i)]/[(a-i)(b-i)]\}$, а $\Delta' = [(a+i)(b+i)]/[(a-i)(b-i)]$. Б. А.

7045. О силе тока во время титрования по методу заторможенной конечной точки. II. Кис (Sur l'inten-

sité du courant pendant un titrage «dead stop». II Kies H. L.), Analyt. chim. acta, 1954, **10**, № 6, 575—583 (франц.)

Выведенная зависимость между силой тока при титровании по методу заторможенной конечной точки от приложенного напряжения и от кол-ва реактива подтверждена опытным путем. Проверены: 1) соотношения между силой тока и напряжением для р-ра, содержащего равные конц-ии $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$; 2) соотношения между силой тока и разбавлением для указанных р-ров; 3) соотношения между силой тока и кол-вом добавленного реактива при следующих титрованиях: а) арсенита феррицианидом в щел. среде; б) феррицианида арсенитом или гидразином; в) феррицианида арсенитом в присутствии ферроцианида. Установку собирали по ранее опубликованной схеме (Foulk C. W., Bawden A. T., J. Amer. Chem. Soc., 1926, **48**, 2045), но между электродами дополнительно включали электронный милливольтметр. М. К.

7046. О некоторых титрованиях по методу заторможенной конечной точки с применением ртутных электродов. Кис (Über einige Titrationen nach dem «dead-stop» Verfahren mit Verwendung von Quecksilber-Elektroden. Kies H. L.), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 3, 280—284 (нем.; резюме англ., франц.)

Электрическая схема прибора была описана ранее (реф. 7045). Прилагая между двумя Hg-электродами напряжение в несколько *мв* и измеряя во время титрования силу тока, можно установить точки эквивалентности ряда р-ций для Hg^{2+}, Hg_2^{2+} и Ag^+. При определении Hg^{2+} в фон (25 *мл* 1 н. NaOH и 5 *г* Na_2SO_3 на 100 *мл*) после удаления O_2 и нагревания до 50° вводят Hg-электроды и добавляют при помешивании исследуемый р-р Hg^{2+}. Разность потенциалов ~1 *мв* в ходе титрования увеличивается. Затем добавляют р-р $FeCl_2$, причем сила тока падает почти до нуля. $Hg \cdot (SO_3)_2^{2-} + 2Fe(OH)_3 + 2OH^- = Hg + 2SO_3^{2-} + 2Fe \cdot (OH)_3$. Пользуясь титрованным р-ром Hg_2^{2+}, можно определить $S_2O_4^{2-}$. При определении Cl^- и Br^- фоном служит р-р 1 *М* по $NaNO_3$ и 0,05—0,1 н. по HNO_3. Напряжение — 5 *мв*. Титруют р-ром $Hg_2(NO_3)_2$ или $Hg_2(ClO_4)_2$. $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$. J^- и SCN^- определять описанным методом не удалось. Определение CN^- можно вести в подкисленном HNO_3 р-ре $NaNO_3$, пользуясь титрованным р-ром Hg_2^{2+} и в щел. среде — р-ром Hg^{2+}. В первом случае происходит р-ция $Hg_2^{2+} + HCN = Hg + Hg(CN)_2 + 2H^+$, во втором (фон 5 *мл* 2 н. KOH, 10 *мл* 5 *М* $NaNO_3$ и 5 *г* KBr на 100 *мл*) идет р-ция $2CN^- + Hg^{2+} = Hg(CN)_2$ М. П.

7047. О новом методе амперометрического анализа. Швабе, Зибер (Über eine neue Methode der amperometrischen Analyse. Schwabe K., Sieber H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 3—4, 157—164 (нем.)

При электролитич. восстановлении деполяризатора на катоде с постоянной площадью поверхности при строго установленной скорости перемешивания р-ра максим. величина диффузионного тока пропорциональна конц-ии деполяризатора в р-ре. Предлагается следующий метод амперометрич. анализа: к р-ру фона добавляют определенное кол-во анализируемого электровосстанавливающегося в-ва и по максим. увеличению силы тока определяют искомую конц-ию деполяризатора, используя калибровочную кривую. Катодом служит слой донной ртути, анодом — Pt-пластинка. Приведены примеры использования описанного метода для определения γ-гексахлорциклогексана (I) в присутствии α- и β-изомеров, бензотрихлорида (II) в смеси с бензаль- и бензилхлоридом, кислорода (III), растворенного в воде. На фоне CH_3COOK I восстанавливается при напряжении 0,3 *в*, II —1,75 *в*, III —3,0 *в*. Н. Ч.

7048. Полярографическое изучение органических и неорганических соединений в растворителе аммиак-нитрат аммония. Леонард, Селлерс (Polarographic investigation of organic and inorganic compounds in an ammonia-ammonium nitrate solvent. Leonard Guy William, Jr, Sellers Douglas E.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 2, 95—97 (англ.)

Произведено полярографич. определение ряда органич. и неорганич. соединений на фоне насыщ. безводн. р-ра NH_3 в NH_4NO_3 (р-р Дивера) при 0°. Электродом сравнения служит Pb-электрод, опущенный в насыщ. р-р $PbNO_3$ в р-ре Дивера. Получены воспроизводимые величины $E_{1/2}$ с погрешностью меньше ±0,003 *в*; $E_{1/2}$ увеличиваются при прибавлении воды к р-рителю. Для подавления наблюдаемых для некоторых в-в максимумов пользуются желатиной. Интервал возможного полярографирования на фоне р-ра Дивера при Pb-электроде сравнения +0,4—0,8 *в*. Диффузионные токи пропорциональны конц-ии восстанавливающихся в-в, а $E_{1/2}$ определяются их природой. Б. Б.

7049. Электромагнитный вибратор для электродов, применяемых в полярографии и амперометрических титрованиях. Линдси (An electromagnetic vibrator for electrodes used in polarography and amperometric titrations. Lindsey A. J.), Analyt. chim. acta 1955, **13**, № 2, 200—202 (англ.; резюме франц., нем.)

Описана конструкция электромагнитного вибратора для микроэлектродов. В. С.

7050. Проточная ячейка для титрования по Карлу Фишеру методом заторможенной конечной точки. Прегер (Durchflussmesszelle für die Karl-Fischer-Titration nach der Dead-Stop-Methode. Praeger K.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 8, 480 (нем.)

Ячейка снабжена двумя вплавленными Pt-электродами длиной 15 *мм*, находящимися на расстоянии 15 *мм*. Титруемый р-р вводят через пришлифованную трубку, закрываемую во время титрования трубкой с P_2O_5. Оттитрованный р-р выпускают через стеклянный кран. Мешалка и кончик бюретки пропущены через отверстия в резиновой пробке. Р-р К. Фишера засасывают из полумикробюретки путем отсасывания воздуха из ячейки. Т. Л.

7051. Высокочастотное титрование. Заринский В. А., Кошкин Д. И. (高頻滴定 В. А. Заринский Д. И. Кошкин), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 1, 27—31 (кит.)

См. РЖХим 1955, 5754.

7052. Высокочастотное титрование. X. Определение концентраций с помощью индукционной катушки. Камура (高周波分析. 第 10 報. Coil に依る濃度曲線の解析. 嘉村祐一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 1, 1—3 (япон.; резюме англ.)

Использован высокочастотный анализатор ($\nu < 10 Mгц$) с индукционной катушкой, представляющей собой электрод. Прибор дал хорошие результаты для высоких конц-ий. Теоретич. расчеты показали, что наибольшая чувствительность имеет место при $R = \nu L$. Приведены расчетные и эксперим. данные. Сообщение IX см. РЖХим, 1955, 52117.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 10, 5712; K. Kitsuta.

7053. Первая конференция по прикладной спектроскопии в Оттаве.— (First Ottawa Symposium an Applied Spectroscopy.—), Appl. Spectroscopy, 1955, **9**, № 1, 38, 40, 42, 44—45 (англ.)

XUM

Приведены рефераты следующих докладов: Fetterley G. H., Источники тока и контрольные приборы для дуги постоянного тока; Jarrell R. F., Спектрограф Jaco Ebert'a с диффракционной решеткой; Sturrock R. F., Комбинированный компаратор с одновременным визуальным, оптич., и фотоэлектрич. наблюдением спектральных линий; Jurmain J. H., Анализ сложных в-в при помощи спектрометра с непосредственным наблюдением; Hawley J. E., Kimsaite I., Спектрографич. исследование каменных углей; MacDonald, Graham Hawley J. E., Спектрографич. анализ силикатных и карбонатных руд и минералов; Lang F. A., Sturrock R. F., Полуколичественный и колич. спектрографич. анализы с использованием источника с воздушным охлаждением; Lewis C., L., Спектрохим. анализ очищенного родия; Donald Jackson, Спектральный анализ смазочных масел без озоления; Kelly John H., Спектрографич. определение Al в сталях с переведением их в р-р; Shaw D. M., К вопросу об определении бария в силикатных породах; Bartlet J. C., Farmilo C. G., Спектрографич. методы определения происхождения опиума по составу его золы; Fagleson D. Alar, Спектрограф в судебной медицине; Hurwitz J. K., Выбор гомологичных спектральных пар линий; Shnay R. C., Применение методов статистики в аналитич. практике; Burgener J. E., Gurney J. F., Rudnik N., Спектрохим. определение урана и тория в рудах с низким содержанием; Zotov G., Спектрохим. анализ радиоактивных металлов; Gordon George M., Спектрохим. анализ золота с применением метода искры между медными электродами; Langille W. M., Спектрографич. анализы в применении к сельскому хозяйству; Kemp J. W., Andermann Geo, Рентгеновский анализ неметаллич. в-в. Т. Г.

7054. О внедрении количественного спектрального анализа в системе геологии. Шерстков Ю. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 117—119

С целью устранения влияния минералогич. состава проб анализ глин на Fe, Ti, Ca и Mg производят с растворением проб. Р-р вносят в разряд фульгуратором. Используют р-ры после отделения SiO_2. В 20 *мл* р-ра пробы или синтетич. эталонов вносят 5 *мл* 7%-ного р-ра $CoCl_2$ как элемента сравнения. Условия анализа: генератор ИГ-2 при индуктивности 0,01 *мгн*, емк. 0,01 *мкф*; аналитич. промежуток 2,5 *мм*, вспомогательный 3 *мм*, электроды угольные, спектрограф ИСП-22 с трехлинзовым конденсором, ширина щели 0,03 *мм*; время обжига 30 сек., экспозиция 1 мин., пластинки диапозитивные 0,7 ед. ГОСТ. Графики строились по методу трех эталонов. Интервалы конц-ий: Fe — 1—10%, Ti — 0,6—2,5%, Ca — 0,05—1,5%, Mg — 0,05—1,2%. Аналитич. линии: Fe 2599,39—Co 2648,63; Ti 3349,04—Co 3354,38; Ca 3968,47— Co 3894,08; Mg 2802,7 — Co 2663,68 A. Достигнута хорошая сходимость результатов хим. и спектральных анализов. Т. Г.

7055. Оценка погрешностей, возникающих в отдельных звеньях спектрографического анализа. Гринзайд Е. Л., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 132—133

В связи с изучением наиболее существенных источников погрешностей спектрального анализа весь процесс анализа делится на две части: свечение источника и фотографич. часть. Суммарная погрешность анализа может быть разделена на погрешность свечения σ_c и фотопогрешность σ_ϕ двойным фотометрированием спектров по высоте в сочетании с упрощенным приемом статистич. обработки. Приложение этого способа к реальному анализу инструментальной стали и первичного алюминия показывает, что в практике анализа металлов могут встречаться случаи, когда решающей является и σ_c (определение V в стали) и σ_ϕ (кремний в алюминии). При многочисленных измерениях величина σ_ϕ не опускалась ниже 1,5%. Е. Г.

7056. Изменение температурных условий возбуждения при дуговом спектральном анализе руд и минералов. Русанов А. К., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 106—113

Для оценки т-ры угольной дуги по относительной интенсивности пары спектральных линий предлагается введение в атмосферу дуги распыленного до тумана р-ра соли специально подобранного элемента. Такой способ в сравнении с обычным испарением элемента вместе с пробой из канала электрода обеспечивает более надежные измерения т-ры в более широком интервале времени. На основании наблюдений и литературных данных построена схематич. диаграмма изменений т-ры дуги при испарении из канала угольного электрода различного типа руд и минералов в интервале 4700—6500° K. Стабилизация т-ры и уменьшение эффекта фракционированного испарения — основные пути снижения погрешности анализа. Е. Г.

7057. Предварительное выделение и обогащение компонентов в эмиссионном спектральном анализе. Хуляницкий (Wstępne oddzielanie i zagęszczanie składników w emisyjnej análizie spektralnej. Hulanicki Adam), Wiadom. chem., 1955, 9, № 5 249—264 (польск.)

Обзор. Библ. 41 назв. Г. М.

7058. Обнаружение следов элементов при одновременном применении спектрографии и хроматографии на бумаге. Эро, Ами (Sur la recherche de traces d'éléments, emploi simultané de la spectrographie et de la papyrographie. Heros Marguerite E., m-me, Amy Lucien M.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 367—369 (франц.)

Комбинированный метод качеств. определения примесей применяется в тех случаях, когда спектр основы, богатый линиями, мешает определению примесей. При помощи хроматографии отделяют примеси от основы, спектрографич. методом идентифицируют элементы. Исследуемый р-р наносят на бумажную полосу. После хроматографич. обработки полосу с исследуемыми примесями пропускают между угольными электродами. Спектры примесей возбуждаются высокочастотной искрой. В виде примера приводится определение следов Mn в железе. Хроматография смеси хлоридов этих солей производилась в течение 24 час. в р-ре следующего состава: 87 объемов ацетона, 5 объемов воды и 8 объемов HCl (к-ты). После хроматографич. отделения Fe интенсивность его мешающих линий 2575,87, 2576,97 и 2593,82 A настолько мала, что легко можно идентифицировать Mn по линиям 2576,2 и 2593,8 A. Чувствительность определения Mn в железе достигает $5 \cdot 10^{-3}$%. Без хроматографич. разделения нельзя открыть следы Mn при соотношении Mn : Fe = = 100. Т. Г.

7059. Фотоэлектрическая установка для количественного спектрального анализа. Подмошенский И. В., Кондрашева Л. Д., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 36—38

Для регистрации интенсивностей спектральных линий применены сурьмяно-цезиевые фотоэлементы в увиолевых баллонах (СЦВ-6). Для получения спектра в области 2000—5000 A используется диффракционная решетка с радиусом кривизны — 2 *м*, с 1200 штрихов на 1 *мм* и дисперсией 4 A/*мм*. Разряд конденсатора, накопляющего заряд, усиливается ламповым электрометром и измеряется ламповым вольтметром. Питание схемы стабилизировано электронным стабилизатором. Спектр возбуждается генератором с электронным управлением. Приборная погрешность по

более 1%. Ошибка при анализе малолегированных сталей не выше, чем при обычном фотографич. методе. Е. Г.

7060. Об учете загрязнений основы в синтетических эталонах для спектрального анализа. Филимонов Л. Н., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 4, 451—458

Описан метод колич. анализа по эталонам, которые приготовлены на основе, загрязненной определяемым элементом. При отсутствии самопоглощения выполняется условие: $I_л = I_{л+р+ф} - I_{р+ф}$, где $I_л$ — интенсивность линии без фона, соответствующая дозированной конц-ии ($C_{доз}$), $I_{р+ф}$ — интенсивность от загрязнения основы и от фона. При выполнении этого условия график в координатах $I_л - C_{доз}$ прямолинеен. Тогда график по эталонам в координатах $\lg I_л/I_{ср} - \lg C_{доз}$ также прямолинеен. При проведении анализа фотографируют спектры основы, спектры основы с рядом добавок, т. е. эталоны и анализируемые пробы. Неизвестные конц-ии находят по графику $\lg I_л/I_{ср} - \lg C_{доз}$. По этим же данным можно установить конц-ии загрязнений основы для эталонов и внести в $C_{доз}$ поправки. Пусть случайная ошибка (в %) анализа $\Delta C/C \cdot 100 \approx \sigma_м$. Если по условию задачи относительная систематич. ошибка в составе эталонов — $\sigma C/C$ не должна превышать величины $m\sigma_м$, то $C_{мин}$ — миним. конц-ия, которую еще можно определять по синтетич. эталонам без учета загрязнения основы — $C_р$, равна: $C_{мин} = 100/m\sigma_м \cdot C_р$. Определение меньших конц-ий требует корректировки эталонов. Математически показано, что точность анализа снижается, если определяемая конц-ия низка по сравнению с загрязнением основы. Описаны способы приготовления эталонов и ошибки, характерные для каждого способа. Г. И.

7061. О влиянии состава проб на точность спектрального анализа руд. Недлер В. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 113—114

Переменный состав проб приводит к бо́льшим изменениям относительной интенсивности линий, чем это может быть обусловлено только колебанием т-ры разряда. Опыты с определением Pb, W, Cu, Sn и Bi в рудах с добавками к пробам 20% NaCl при фотографировании на движущуюся пластинку показали существенное влияние добавки NaCl на скорость испарения различных элементов пробы. С изменением режима испарения меняется доля испаряющихся газов, попадающих в область светящегося канала дуги. Другими причинами изменений скорости испарения, помимо самого состава пробы, являются блуждание разряда, локальный разогрев и т. п. Для устранения связанных с этим погрешностей анализа желательно изыскание более совершенных способов введения пробы в разряд. Е. Г.

7062. Повышение чувствительности спектрального анализа порошков. Бронштейн А. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 2, 159—160

Повышение чувствительности спектрального анализа достигается созданием у пробы искусств. основы. Применение в качестве разбавителя ZnS повышает чувствительность определения Ga, In, Ge, Fe, Co, Mn. Для определения Ga пробу разбавляют ZnS в отношении 1 : 5 и вводят в разряд на латунном диске со скоростью 5 *см/мин*. Спектр снимают на спектрографе КС-55 с генератором переменного тока при 5 *а*. Применяют метод трех стандартов. Фотометрируют линию Ga 4172,06 А. В качестве внутреннего стандарта используется K, служащий одновременно стабилизатором пламени дуги. Линия сравнения K 4044,14 А. Методика позволяет определять до 0,001% Ga. Н. Ч.

7063. Влияние графитового порошка при спектральном анализе руд. Финкин К. З., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 120—121

Графитовый порошок препятствует образованию капли расплава и тем самым фракционированному испарению. Однородное испарение всей массы смеси обеспечивается при смешении пробы и графита в отношении 1 : 1. Влияние графитового порошка проверялось при определении Mn (20,5—52%) и Si (6,3—41% SiO_2) в марганцевых рудах трех различных месторождений. Руды резко отличались минералогич. составом и физ. и хим. свойствами. Условия анализа: угольная дуга переменного тока, сила тока 6,5—7 *а*, внутренний стандарт — никель, вводившийся в виде $NiCO_3$. Градуировочные графики строились в координатах ΔS — $\lg C$. В присутствии графитового порошка возможен анализ различных руд по одному графику. Т. Г.

7064. Применение радиоактивности в химическом анализе. Брода, Шёнфельд (L'applicazione della radioattività all' analisi chimica. Broda Engelbert, Schoenfeld Thomas), Chimica e industria, 1955, **37**, № 7, 548—559 (итал.; резюме франц., англ., нем.)

Обзор. Библ. 200 назв. Б. А.

7065 К. Микрокристаллоскопия. Коренман И. М. М., Госхимиздат, 1955, 432 стр. с илл., 15 р. 50 к.

7066 Д. Некоторые анодные методы амперометрического титрования в анализе неорганических веществ. Войлошникова А. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т хим. наук АН КазССР, Алма-Ата, 1955

См. также: Спектральный анализ 10186. Полярография 9471—9473, 9477, 9483, 9484. Хроматография 9523, 9524, 9526; 3101Бх. Измерение pH 8943, 9449. Др. вопр. 9059, 10188; 3119Бх

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

7067. Определение натрия и калия в растворах комплексных цианидов при помощи анионообменных смол. Габриэльсон (Determination of sodium and potassium in complex cyanide solutions by means of anion-exchange resins. Gabrielson Gunnar) Analyst, 1955, **80**, № 951, 479—481 (англ.)

Опыты вели с колонкой обычной конструкции и сильно основной смолой дауэкс-2 (размер частиц 0,15—0,30 *мм*) в воздушно сухом состоянии. Высота слоя смолы 140 *мм*, диам. 10 *мм*. Смолу переводили в OH-форму обработкой 200 *мл* 4 н. NH_4OH и промывали водой до нейтр. р-ции. Р-ры $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, $Na_2Zn(CN)_4$, $Na_2Cu(CN)_3$ и $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ пропускали со скоростью 4—5 *мл/мин*, затем смолу промывали 50 *мл* воды. Вытекающий р-р + + промывные воды титровали 0,1 н. HCl в присутствии метилового оранжевого. Установлено, что полный обмен достигается при ~70% емкости смолы. Для регенерации смолу обрабатывают избытком 1 н. H_2SO_4, 200 *мл* 4 н. NH_4OH и промывают водой до нейтр. р-ции. Максим. относительная погрешность метода <5%. Б. Ш.

7068. Определение калия и натрия в золе угля. Белчер, Наттен, Томас (The determination of potassium and sodium in coal ash. Belcher R., Nutten A. J., Thomas H.), Analyt. chim. acta, 1954, **11**, № 2, 120—127 (англ.; резюме франц., нем.)

Для определения Na, 25 *мл* экстракта золы (ЭЗ), полученного по методу Лоуренса Смита (РЖХим, 1954, 25749; Westwood W., Mayer A., Chemical analysis of cast iron and foundry materials, 1951, 482), выпаривают досуха, остаток растворяют в 1 *мл* воды, прибавляют 10 *мл* реактива [смесь 427 *г* $(CH_3COO)_2$ Zn, 46 *мл* 30%-ной CH_3COOH, 527 *мл* воды (р-рА) и 145 *г* UO_2 $(CH_3COO)_2$, 92 *мл* 30%-ной CH_3COOH, 748 *мл* воды (р-р Б); горячие р-ры А и Б смешивают, прибавляют 2 *мл* 0,1 н. NaCl и через 24 часа фильтруют], 10 мин. перемешивают и фильтруют через 1 час через стеклянный фильтр № 4. Промывают 5 порциями (по 2 *мл*) указанного реактива, 5 порциями (по 2 *мл*) 95%-ного C_2H_5OH, насыщ. тройной уксуснокислой солью Na, Zn и уранила, затем 2 порциями (по 2 *мл*) безводн. эфира. Через тигель просасывают 5 мин. воздух и взвешивают через 30 мин. 1 *мг* I эквивалентен 0,02015 *мг* Na_2O. Для определения К к 25 *мл* ЭЗ прибавляют 0,2 *мл* конц. HCl, 10 *мл* р-ра $Na[B(C_6H_5)_4]$ (1,5 *г* растворяют в 250 *мл* воды, прибавляют 0,5—1 *г* $Al(OH)_3$, 5 мин. перемешивают и фильтруют) и перемешивают; через 10—15 мин. осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4, промывают 5 порциями (по 3 *мл*) насыщ. р-ра $K[B(C_6H_5)_4]$ (20—30 *мг* растворяют в 250 *мл* воды, взбалтывают 30 мин., прибавляют 0,5 *г* $Al(OH)_3$ и фильтруют). Сушат 30 мин. при 120°. 1 *мг* $K[B(C_6H_5)_4]$ эквивалентен 0,1314 *мг* K_2O. Продолжительность обоих определений 1 день. Н. С.

7069. Весовое определение калия в природных калийных солях никельнитритным методом. Александров Г. П., Лютая М. Д., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 4, 518—521

Лучше всего осаждать К р-ром, содержащим 100 *г* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, 46 *г* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 58 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* воды, к которому добавлено 5—6 *мг* KCl в 1 *мл*; после отстаивания в течение ночи р-р фильтруют. К количественно осаждается избытком этого реактива лишь из конц. и слабокислых р-ров. 1—1,5 *г* измельченной калийной соли растворяют при кипячении в 100 *мл* воды, содержащей 10 *мл* 20%-ной HCl. К полученному р-ру, содержащему также нерастворимые в-ва, медленно при кипячении прибавляют 10 *мл* 10%-ного $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и после двухчасового отстаивания и последующего охлаждения осадок отфильтровывают, собирая фильтрат в мерную колбу емк. 250 *мл*, промывают его горячей водой до отрицательной р-ции на ион Cl^-, разбавляют водой до метки. 25,0 *мл* полученного р-ра выпаривают в фарфоровой чашке на паровой бане досуха. Сухой осадок растворяют в миним. объеме воды, прибавляют 0,3—0,4 *мл* 20%-ной HCl и при перемешивании осаждают К добавлением 25 *мл* реактива. После осаждения К в виде $K_2Ca[Ni(NO_2)_6]$ чашку с осадком выдерживают 1 час при 70—80°, а затем оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через тигель № 4 под вакуумом, промывают 75%-ным спиртом, предварительно насыщ. $K_2Ca[Ni(NO_2)_6]$, до отрицательной р-ции на Cl^-, высушивают при 130° и взвешивают. Фактор пересчета на K_2O 0,2079. При любом отношении K : Na максимальная ошибка не превышает 0,2% (при кобальтинитритном методе она приближается к 1,5%) В. С.

7070. Определение калия тетрафенилборатом натрия. Иевиньш А. Ф., Гудриниеце Э. Ю. (用四苯硼化鈉測定鉀. А. Ф. Иевиньш, Э. Ю. Гудриниеце), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 3, 129—131 (кит.)

См. РЖХим. 1955, 18964

7071. Амперометрическое титрование меди рубеановой кислотой. Жданов А. К., Хадеев В. А., Вякозина О. К., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 8, 913—916

Рубеановая кислота восстанавливается на капельном Hg-катоде в ацетатном р-ре, давая две волны с $E_{1/2}$ 0,47 и 0,93 *в*. Показана возможность прямого амперометрич. титрования Cu р-ром рубеановой кислоты в спирте или лучше в ацетоне при энергичном размешивании магнитной мешалкой и током H_2. Кривая титрования при 0,93 *в* по отношению к насыщ. к. э. имеет четкую L-образную форму. Определению не мешают Zn^{2+}, Pb^{2+} Cd^{2+}, Mn^{2+}, SO_4^{2-}, NO_3^-, CH_3COO^-. Мешают Fe^{3+},Fe^{2+} и большие кол-ва Cl^-, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr (3 +). Влияние Fe^{3+} устраняется добавлением сегнетовой соли до 0,01 *моль/л*. При проверке на стандартных образцах латуни и дуралюмина, содержащих соответственно 60,40 и 4,21% Cu найдено 60, 53 и 4,21% Cu. Титрование по V-образной кривой при потенциале 0,8 *в* дает сильно завышенные результаты. Н. Ч.

7072. Каталитические анализы. XXII. Определение меди по ее каталитическому действию на окисление *l*-аскорбиновой кислоты. Гото, Икэда (接觸分析. 第 22 報. l-アスコルビン酸による銅の定量. 後藤秀弘, 池田重良), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 2, 148—150 (япон.)

Окисление 0,1—15 γ *l*-аскорбиновой к-ты при pH 5,5—8 и 30, 40 или 50° может быть использовано для определения Cu. Оставшуюся аскорбиновую к-ту определяют после 5—10-минутного окисления реактивом Фолина при pH 3. Fe^{3+} и Mn^{2+} мешают, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и Cr^{3+} до 0,1 *мг* не мешают. Сообщение XXI см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952 **73**, 654.

Chem. Abstrs, 1953, **47**, № 16, 7937; K. Yamasaki.

7073. О быстром и удобном методе разделения меди и никеля и о точном весовом определении этих элементов. Спаку, Георгиу (Über ein schnelles und bequemes Verfahren zur Scheidung von Kupfer und Nickel und die genaue gravimetrische Bestimmung dieser beiden Elemente. Spacu G., Gheorghiu Constanța), Rev. chim. (Bucureşti), 1954, **2**, 5—8 (нем.)

К нейтр. р-ру смеси Cu^{2+} и Ni^{2+} добавляют по каплям при перемешивании небольшой избыток р-ра SO_2 и NH_4SCN. Белый осадок $Cu_2(SCN)_2$ отфильтровывают через взвешенный фильтр, промывают холодной водой, содержащей SO_2, затем водой, спиртом и абс. эфиром, сушат 10 мин. в вакууме и взвешивают. Для определения Ni^{2+} в фильтрате удаляют избыток SO_2 кипячением, к слабокислому р-ру добавляют на холоду 0,5 *г* NH_4SCN, нейтрализуют пиридином (I), нагревают почти до кипения, добавляют 1 *мл* I и оставляют охлаждаться при комнатной т-ре. Через несколько минут выпадают небесноголубые кристаллы $[NiPy_4(SCN)_2]$. Осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей на 1 *л* 4 *г* NH_4SCN и 6 *мл* I, 2 раза 35%-ным спиртом, содержащим на 100 *мл* 1,5 *мл* I и 0,1 *г* NH_4SCN, смывают стенки тигля 2 *мл* абс. спирта, содержащего на 100 *мл* 5 *мл* I, затем промывают 5—10 раз абс. эфиром, содержащим 10 капель I на 100 *мл*. Сушат при комнатной т-ре 10—15 мин. в вакууме и взвешивают. Метод достаточно точен и позволяет провести все определение в течение часа. А. Т.

7074. Амперометрическое титрование с антраниловой кислотой. Жданов А. К., Цейтлин Р. И., Якубов А. М., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 1, 7—10

Для амперометрич. титрования Cu, Zn, Ni и Co р-ром антраниловой к-ты или антранилата натрия (I) пользовались полярографом с капельным Hg-электродом; к 50 *мл* р-ра (15—30 *мг* элемента и 15—20% C_2H_5OH) после пропускания тока H_2 добавляли 0,17 *М* р-р I

порциями по 0,1—0,2 *мл*. Конечную точку определяли графически. Оптимальные условия определения Cu: фон 0,1—1 *M* KNO_3, добавление 1 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, pH 4,5—5,5, напряжение 0,6 *в* или нулевое. Для Zn, Ni и Co: фон р-р CH_3COONa, KNO_3 или Na_2SO_4 (0,5—2 *M*); pH 4—6 (для Zn); 3—7 (для Ni) и 4,5—7,5 (для Co). Pb и Cu определяют в одной пробе: вначале титруют Pb р-ром Na_2SO_4, затем Cu р-ром I. Н. С.

7075. К определению меди в медно-никелевых сплавах. Вогринц, Вик (Zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Kupfer-Nickel-Legierungen. Wogrinz A., Wyk G.), Prakt. Chem., 1955, **6**, № 4, 93 (нем.)

Ранее описанный метод определения Cu в ваннах (De Haën, Ann. Chem. Pharm., 1854, **91**, 237; Low A. H., Technical methods of ore analysis, 2 Aufl., 1906, 77) применен для анализа медно-никелевых сплавов. Стружки сплава в кол-ве, соответствующем расходу титрованного р-ра при конечном титровании (40—45 *мл*), растворяют при слабом нагревании в колбе Кьельдаля в 15—20 *мл* конц. HCl, насыщ. Br_2. Пары из колбы проходят через согнутую трубку с расширением и поглощаются водой в колбе Бюхнера, соединенной с насосом. После прекращения выделения паров Br_2 осторожно приливают небольшое кол-во 38%-ной H_2O_2, снова нагревают до удаления паров Br_2, разбавляют водой, бросают кусочек Pt-жести, кипятят несколько минут, охлаждают, добавляют NH_4OH до неисчезающего помутнения, вводят щепотку NaF, добавляют конц. CH_3COOH, ~3 *г* KJ и титруют выделившийся J_2 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. Погрешность метода ±0,025%. М. Щ.

7076. К полярографическому определению серебра в присутствии ионов Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}. Чернэтеску, Пони (Asupra dozării polarografice a argintului in prezența ionilor Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}. Cernătescu R., Poni Marg.), Studii și cercetări stiint., 1954, 5, № 1-2, 103—111 (рум.; резюме русс., франц.)

Серебро, а также Cd и Zn, полярографируют в аммиачном р-ре. Метод позволяет определять все три элемента на одной полярограмме. Fe предварительно отделяют аммиаком. В отсутствие Ag в аммиачном р-ре можно определить на одной и той же полярограмме Cu, Cd и Zn. Если присутствует Ag, то его предварительно выделяют в виде AgCl или электролизом и затем определяют полярографически. Выделение Ag электролизом и последующее полярограф. определение рекомендуется также в том случае, когда оно находится в очень маленьких кол-вах в присутствии больших кол-в Fe, Cu, Cd, Zn и Bi. Можно Ag определять в р-ре, содержащем Cu, после прибавления KCN, который уничтожает волну Cu. Эталоны для Ag должны содержать Cu в той же конц-ии, что и изучаемый р-р. Предварительно конц-ию Cu определяют полярографически. В. С.

7077. Быстрый объемный метод определения бериллия в бериллах и других минералах. Санкар-Дас, Атхавале (A rapid volumetric method for the determination of beryllium in beryls and associated minerals. Sankar Das M., Athavale V. T.), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 1, 6—12 (англ.; резюме нем., франц.)

Для определения Be навеску берилла 0,5 *г* сплавляют с Na_2CO_3 и удаляют SiO_2 обычным способом. К р-ру приливают 10 *мл* 10%-ного р-ра комплексона II для маскировки мешающих элементов и 10 *мл* 20%-ного р-ра $(NH_4)_2HPO_4$, добавляют р-р NH_4OH до помутнения, несколько капель разб. HCl до осветления и приливают 2 н. CH_3COONH_4 до перехода окраски р-ра в синюю (индикатор бромкрезоловый зеленый) и разбавляют до 200 *мл*. Нагревают до кипения, выдерживают 30 мин. на водяной бане. Жидкость декантируют, осадок растворяют в горячей разб. HCl и снова осаждают $BeNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, прибавляя 5 *мл* р-ра комплексона II и 5 *мл* р-ра $(NH_4)_2HPO_4$ (конечный объем р-ра ~100 *мл*). Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным р-ром NH_4NO_3 (с прибавлением CH_3COONH_4 до pH ≈5), растворяют в 15 *мл* разб. $HClO_4$ и р-р разбавляют до 250 *мл*. 100 *мл* р-ра титруют 0,05 *M* $BiOClO_4$ в присутствии диаллилдитиокарбамидгидразина (Freund, Wischiwiansky, Ber. Dtsch. chem. Ges., 1893, **3**, 2878). 1 *мл* *M* р-ра Bi эквивалентен 25,02 *мг* BeO. Погрешность определения ±0,2%. Н. С.

7078. Новый метод определения магния в присутствии кальция. Головатый Р. Н., Шиндель Р. Е., Науч. зап. Львовск. торгово-эконом. ин-та, 1954, № 1, 261—270

На 150 *мл* анализируемого р-ра, не содержащего других металлов, кроме щелочных, прибавляют 2,5 *мл* 2 н. NH_4OH и 0,5—1 *мл* 1 н. NH_4Cl. Р-р нагревают до кипения, осаждают Ca свежеприготовленным р-ром $(NH_4)_2CO_3$, охлаждают и осаждают Mg прибавлением $(NH_4)_2HPO_4$ по каплям при энергичном перемешивании. Затем добавляют конц. NH_4OH (10 *мл* на каждые 100 *мл* р-ра). Когда жидкость над осадком станет прозрачной [через 40—60 мин. а при небольших кол-вах Mg (несколько *мг*) через 2—3 часа], осадок отфильтровывают, переносят на фильтр, промывают декантацией 2—3 раза 2%-ным р-ром NH_4OH и растворяют в горячей 0,1 н. HCl, собирая фильтрат в тот же стакан, в котором велось осаждение. Полученный р-р фильтруют через слой H-катионита со скоростью 2—3 *мл/мин*. Катионит промывают водой до нейтр. р-ции по метиловому оранжевому в промывной воде. Фильтрат и промывные воды нейтрализуют щелочью, причем вначале добавляют 8—9 *мл* 1 н. р-ра щелочи, а затем 0,1 н. р-р щелочи до перехода красной окраски смешанного индикатора (0,6 *г* фенолфталеина и 0,1 *г* метилового красного на 100 *мл* спирта) в оранжевую с розовым оттенком. После достижения оранжевой окраски добавляют 2—3 капли щелочи до желтого цвета, а затем к-ту до перехода желтого цвета в оранжевый. Этот момент соответствует присутствию в р-ре однозамещ. фосфата. Затем р-р титруют щелочью до двузамещ. фосфата. В процессе титрования окраска опять переходит в желтую, а в эквивалентной точке вновь изменяется в оранжевую. Удобнее вести титрование к-той от двузамещ. фосфата до однозамещ. Цвет индикатора изменяется также из желтого в оранжевый, но более резко и четко. По кол-ву HCl, израсходованной на титрование фосфата, рассчитывают кол-во Mg. При определении Mg в присутствии Ca (Mg : Ca равно от 1 : 0,5 до 1 : 5) получены удовлетворительные результаты. В. С.

7079. Спектральный метод определения магния в чугуне с шаровидным графитом. Чайкувна (Spektograficzna metoda oznaczania magnezu w żeliwre sferoidalnym. Czaikówna Zofia), Przegl. Odlewn. 1954, **4**, № 11, Biul. Infor., 24 (польск.) См. РЖХим, 1956, 4135

7080. О методе определения кальция и магния в препаратах для известкования почв при помощи версената. Гофман, Шапиро (Some observations on the versenate method for calcium and magnesium in agricultural liming materials. Hoffman W. M., Shapiro H.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1954, **37**, № 4, 966— 97 (англ.)

Кальций титруют р-ром комплексона III в присутствии мурексида с визуальным или фотометрич. определением конечной точки. Mg титруют в присутствии эриохром черного Т после осаждения Ca в форме

оксалата, вольфрамата или сульфита. Результаты определения Ca и Mg описанными стандартными методами хорошо согласуются. Н. С.

7081. Влияние фосфатов при пламенно-фотометрическом определении кальция. Лейтон (Phosphate interference in the flame-photometric determination of calcium. Leyton L.), Analyst, 1954, 79, № 941, 497—500 (англ.)

Опыты вели со смесями р-ров $CaCl_2$ (20—100 *мг/л* Ca) и K_2HPO_4 (0—150 *мг/л* P); в качестве источника пламени пользовались смесью воздуха и ацетилена; фильтр имел максимум пропускания при 616 *μм*. Полученные результаты идентичны описанным ранее (Kohnlein J., Lücke K. E., Bodenk. Pflanz., 1952, 57, 114). Для исключения влияния фосфатов предложено прибавлять к испытуемому р-ру P (в виде K_2HPO_4) в кол-ве, превышающем более чем на $^1/_2$ кол-во Ca. Метод проверен на искусственных смесях и экстрактах растений. Н. С.

7082. Определение следов стронция в растворе. Разработка пламенноспектрофотометрического метода. Тейлор, Пейдж (Determination of microgram quantities of strontium in solution. Evaluation of flame spectrophotometric method. Taylor Albert E., Paige Harold H.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 2, 282—284 (англ.)

При пламенно-фотометрич. методе определения $\leqslant 10\gamma/мл$ Sr применены кварцевый спектрофотометр Бекмана DU с приставкой модель 0200 и фотоумножитель модель 520-M; подавали смесь O_2-C_2H_2 (5 : 2), фотометрировали при 681 *мμ* и ширине щели 0,7 *мм*. Было исследовано влияние примесей (100 *γ/мл* Fe и 400-кратное кол-во Na); в присутствии Fe наблюдалось незначительное отклонение от прямолинейной зависимости между относительной интенсивностью и кол-вом Sr (*γ/мл*), в присутствии Na (ширина щели 0,3 *мм*, 461 *мμ*) зависимость оставалась линейной. Установлено преимущество ацетиленового пламени перед водородным и фотоумножителя перед фотоэлементами, чувствительными к синему и красному цвету. Получены воспроизводимые результаты. Среднеквадратичная погрешность $\leqslant 0{,}5$ *γ/мл*. Н. С.

7083. К вопросу о пламенно-фотометрическом определении CaO в кормах и почвах. Вестерхофф (Beitrag zu flammenphotometrischen CaO-Bestimmung in Futtermitteln und Böden. Westerhoff H.), Landwirtsch. Forsch., 1955, 7, № 2, 128—130 (нем.)

Предложен метод пламенно-фотометрич. определения CaO, при котором P, Fe и в особенности Al не мешают. Навеску 2,5 *г* озоляют, золу смывают в колбу, добавляют 10 *мл* 25%-ного р-ра HCl, нагревают до кипения и после охлаждения разбавляют до 100 *мл*. Отбирают 10 *мл* р-ра, разбавляют до ~70 *мл*, добавляют 2 *мл* р-ра $(NH_4)_2HPO_4$ [92 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ в 1 *л* воды] и при кипячении 4 *мл* р-ра CH_3COONH_4 (500 *г* CH_3COONH_4 в 1 *л* воды) снова кипятят, охлаждают, разбавляют до 100 *мл* и фильтруют. Р-р распыляют и фотометрируют в приборе Шукнехта — Вайбеле, снабженном Se-фотоэлементом, фильтром KR_1 и спец. фильтром для поглощения линий K. Источником пламени служит смесь C_2H_2-воздух. Эталонный р-р готовят добавлением к 0,5; 1... 10 *мг* CaO 1 *мл* 25%-ного р-ра HCl, 2-*мл* р-ра $(NH_4)_2HPO_4$ и 4 *мл* р-ра CH_3COONH_4 и разбавлением до 100 *мл*. При сравнительных определениях CaO весовым и пламенно-фотометрич. методами для 54% проб расхождение составляет $\leqslant 5\%$, для $^1/_3$ проб 5—10%. С. Б.

7084. Отделение бария от стронция методом хроматографии на целлюлозе. II. Хроматография на порошке целлюлозы. Фуарж (Séparation baryum-strontium par chromatographie sur cellulose. II. Chromatographie sur poudre de cellulose. Fouarge J.), Analyt. chim. acta, 1955, 12, № 4, 342—350 (франц.; резюме англ., нем.)

Колонку для отделения Ba^{2+} от Sr^{2+} изготавливают из холодильника Либиха, заполняя трубку внутренним диам. 9,8 *мм* слоем порошка целлюлозы (I) высотой 40 *см*. До использования для хроматографич. отделения Ba^{2+} от Sr^{2+} I выдерживают несколько дней в 4 н. HCl и промывают водой, ацетоном, а затем эфиром. Высушивание I производят на воздухе. Колонку промывают сначала элюирующим р-ром (ЭР), вводят $BaCl_2$+ $SrCl_2$, растворенные в 1—2*мл* ЭР, а затем приступают к элюированию. В качестве ЭР можно использовать смесь метанола (II) с 12 н. HCl (III), но при содержании III <5 об.% отделить Ba^{2+} от Sr^{2+} не удается. Для элюирования пригоден также 1,2 н. р-р газообразного HCl в II с добавками 3—5 об.% воды. Чтобы ослабить гидролиз I, автор уменьшает содержание HCl в ЭР и вводит в смесь II + III добавки эфира (IV). Хорошие результаты дает применение смеси 2 *мл* III + 100 *мл* р-ра II + IV в отношении 3 : 1. Четкое хроматографич. разделение ≈200 *γ* $BaCl_2$+ $SrCl_2$ осуществляется применением смеси II + IV + III с отношением компонентов 75 : 25 : 5 (по объему) в качестве ЭР. Сначала извлекается Sr^{2+}, причем коэфф. разделения составляет ~3,7. Этим же методом с успехом выполнено разделение смесей Ba^{140} и Sr^{90}, не содержащих носителей (≤0,8 *γ* Ba и ≤0,001 *γ* Sr). Перед использованием колонки для отделения Sr^{90} от Ba^{140}, ее тщательно промывают 100 *мл* 0,5 н. HCl, 100 *мл* II и 50 *мл* ЭР, чтобы удалить содержащиеся в I загрязнения. При последующем хроматографировании смеси Ba^{2+}+ Sr^{2+}, оба материнских элемента прекрасно отделяются друг от друга и от дочерних продуктов. Для ускорения хроматографирования, после извлечения Sr^{2+}, Ba^{2+} элюируют смесью II + III с объемным отношением компонентов 100 : 5. В результате расход ЭР на элюирование Ba^{2+} снижается от нескольких сотен до 50 *мл*. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 609. Н. П.

7085. Быстрый иодометрический метод определения меди и цинка. Хейдер, Кхундкар (A rapid iodometric method for the determination of copper and zinc. Haider S. Z., Khundkar M. H.), Analyt. chim. acta, 1955, 12, № 1, 1—5 (англ.; резюме нем., франц.)

К р-ру, содержащему Cu и Zn, прибавляют р-р NaOH до помутнения, несколько капель H_3PO_4 до осветления р-ра, KJ (1 *г* на 1 *г* Cu) и, после взбалтывания, KSCN (8 *г* на 1 *г* Cu). Выделившийся J_2 оттитровывают 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, р-р разбавляют 50—60 *мл* воды, приливают 2 *мл* р-ра крахмала и заканчивают титрование. К полученному р-ру прибавляют 4 *г* K_2SO_4, 3—4 *г* KJ и 0,2 *М* $K_3[Fe(CN)_6]$ порциями по 1 *мл* (под конец по 0,5 *мл* до исчезновения синей окраски при выдержке в 30 сек.), оттитровывая каждый раз выделившийся J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$. 1 *мл* 1 н. $Na_2S_2O_3$ эквивалентен 0,0990 *г* Zn. Анализ продолжается 15 мин. Погрешность определения ±0,7%. Н. С.

7086. Новый метод отделения и количественного определения цинка весовым путем. Спаку, Пиртя (O nouă metodă pentru separarea si dozarea gravimetrică a zincului. Spacu G., Pirtea Th. I.), Studii şi cercetări chim., 1954, 2, № 3-4, 183—190 (рум.; резюме русс., франц.)

Быстрый, легко выполнимый метод определения Zn основан на его осаждении из слабокислого р-ра (pH 5—6) при комнатной т-ре свежеприготовленным 10%-ным р-ром меркаптобензотиазолата Na. Состав осадка после отфильтровывания и высушивания при 115—120° соответствует ф-ле $Zn(C_7H_4NS_2)_2$. Фактор пересчета 0,1644. Определению Zn не мешают щел., щел.-зем. металлы, NH_4, Mg, Fe и Al. В присутствии Al и Fe осаждают Zn из виннокислого р-ра, осадок отфильтро-

вывают через бумажный фильтр, прокаливают при 800—1000° и взвешивают ZnO. В фильтрате определяют Al и Fe известными методами. Метод применим для анализа сплавов Zn и Mg. Н. Б.

7087. Быстрый и точный способ отделения и весового определения цинка в присутствии железа и алюминия. Спаку, Пиртя (Un procedeu rapid şi precis pentru separarea şi dozarea gravimetrică a zincului în prezenţa fierului şi aluminiului. Spacu G., Pirtea Th.), Comun. Acad. R. P. Romîne, 1955, 5, № 5, 858—864 (рум.; резюме русс., франц.)

Осаждают Zn^{2+} в форме $[ZnPy_2(SCN)_2]$, удерживая Fe^{3+} и Al^{3+} в р-ре добавлением сульфосалицилата Na. В фильтрате определяют Fe и Al в форме окиси или при помощи 8-оксихинолина. В. С.

7088. Неорганический анализ с совместным применением полярографа и ионно-обменной колонки. Гирст, Дюбрю (Analyses inorganiques avec emploi conjugué du polarographe et de la colonne d'échange. Gierst L., Dubru l.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, 63, № 8-10, 379—392 (франц; резюме англ.).

Для определения следов Zn в кадмии навеску 1 *г* растворяют в конц. HNO_3 (при $>0{,}01\%$ Zn, навеску соответственно уменьшают), р-р нейтрализуют и разбавляют до 25 *мл*. Р-р вливают со скоростью 0,2 *мл/мин* в колонку диам. 1 *см*, высотой 30 *см* со смолой дауэкс-50 в NH_4^+-форме (20—35 меш, промывка водой), промывают 40 *мл* воды и вымывают 0,25 *М* р-ром цитрата NH_4 (pH 4,0) со скоростью 0,25 *мл/мин*. Операции проводят в атмосфере N_2. К фракции в интервале 10—75 *мл* приливают 10 *мл* электролита (4 *М* по NH_4OH, 4 *М* по NH_4Cl, 0,5 *М* по Na_2SO_3, 0,1% желатины), термостатируют и через 15 мин. полярографируют ($E_{1/2} = -1{,}2$ *в* по отношению к насыщ. к. э.). Предел чувствительности метода 0,002% Zn. Н. С.

7089. О новом методе нефелометрического определения небольших количеств кадмия при помощи ферроцианида калия. Петцольд, Ланге (Über eine neue Methode der nephelometrischen Bestimmung kleiner Kadmiummengen mit Kaliumferrocyanid. Petzold Armin von, Lange Ingeborg), J. prakt. Chem., 1955, 2, № 3, 121—126 (нем.)

При взаимодействии нескольких *мл* р-ра соли Cd (аммиачного, содержащего NH_4Cl) с 1 *мл* 5%-ного водн. р-ра $K_4[Fe(CN)_6]$ появляется молочно-белое помутнение, скорость появления и степень которого зависят от конц-ии Cd и пропорциональны последней. На 50 *мл* нейтр. р-ра добавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра NH_4OH и 10 *мл* 10%-ного р-ра NH_4Cl. При слабокислом анализируемом р-ре реактивы добавляют непосредственно после нейтр-ции; при сильнокислом р-ре следует удалить к-ты выпариванием. Cd предварительно переводят в хлорид. Измерения производят через 15—20 мин. после добавления реактивов. Чувствительность метода соответствует 0,01 *мг* Cd. Оптимальная конц-ия Cd 0,05—0,20 *мг* в 50 *мл* р-ра. S^{2-}, CN^-, F^-, 1 *мг* Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} мешают; присутствие нескольких *мг* Al^{3+} замедляет р-цию. Б. Ш.

7090. Иодометрическое определение кадмия. Кумов В. И. (鎘之碘定量法 Кумов В. И.), 化學世界, Хуасюэ шицзэ, 1955, № 3, 114—115 (кит.) См. РЖХим, 1955, 11858

7091. Новый быстрый и точный метод отделения и весового определения кадмия в присутствии железа и алюминия. Спаку, Антонеску (O nouă metdă rapidă şi precisă pentru separarea şi dozarea gravimetrică a cadmiului în prezenţa fierului şi aluminiului. Spacu G., Antonescu El.), Comun. Acad. R. P. Romîne, 1955, 5, № 5, 865—869 (рум.; резюме русс., франц.)

Осаждают Cd^{2+} в форме $[CdPy(SCN)_2]$, удерживая Fe^{3+} и Al^{3+} в р-ре добавлением сульфосалицилата Na. В фильтрате определяют Fe и Al в виде окиси или другим методом. В. С.

7092. Полярографическое определение кадмия в медьсодержащих материалах цинкового производства с отделением меди тиосульфатом и роданидом. Солнцев Н. И., Таль Э. М., Лопатина З. П., Дубовицкая Э. И., Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 325—330

Описано полярографич. определение Cd в образцах Cu-содержащих материалов цинкового произ-ва с различными вариантами отделения Cu после разложения навесок царской водкой и H_2SO_4. Установлено, что полярографич. определение Cd можно проводить с достаточной точностью при отделении Cu тиосульфатом или роданидом. Б. Б.

7093. Новый весовой метод определения ртути. Спаку, Лупан (Eine neue gravimetrische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers. Spacu G., Lupan Sanda), Rev. chim. (Bucureşti), 1954, 2, 57—64 (нем.)

Тетрахромгексаэтилендиаминогексоиодид $[Cr_4(OH)_6en_6]J_6$ (I) количественно осаждает Hg^{2+} в присутствии KJ. Из нейтр. р-ров осаждается $J_2[Cr_4OH_6en_6][HgJ_4]_2$, из уксуснокислых — $(NO_3)_2[Cr_4(OH)_6en_6][HgJ_4]_2$, из солянокислых — $Cl_2[Cr_4(OH)_6en_6]HgJ_4 \cdot 5H_2O$. К нейтр. или кислому р-ру $Hg(2+)$ добавляют KJ до растворения HgJ_2, а затем 0,6%-ный (насыщ.) водн. р-р I до полного осаждения (яркорозовое окрашивание р-ра, избыток реактива 15—20 *мл*). После встряхивания и 2-часового стояния осадок из аморфного переходит в кристаллич. Его отфильтровывают через тигель, промывают спиртом и эфиром, сушат в вакууме над P_2O_5 и взвешивают. При определении 0,0079—0,0721 *г* Hg погрешность не превышает $\pm 0{,}1$ *мг* в нейтр. среде, $\pm 0{,}3$ *мг* в уксуснокислой и $\pm 0{,}2$ *мг* в солянокислой. Метод не рекомендуется для определения <5 *мг* и $>0{,}1$ *г* Hg. Н. Г.

7094. Определение окиси алюминия в силикатах (породах и огнеупорах). Милнер, Вудхед [The determination of alumina in silicates (rocks and refractories). Milner G. W. C., Woodhead J. L.], Analyt. chim. acta, 1955, 12, № 2, 127—137 (англ.; резюме франц., нем.)

Для прямого определения Al в силикатных породах и огнеупорах анализируемое в-во сплавляют с Na_2O_2 или (при $<5\%$ Al) обрабатывают смесью $HF + H_2SO_4$, и остаток сплавляют с $KHSO_4$. Примеси Fe, Ti, Zr и др. металлов извлекают в форме купферонатов, Al осаждают в форме $(C_6H_5COO)_3Al$ (при pH ~ 4). Осадок растворяют в HCl, приливают избыток 0,02 *М* р-ра комплексона III и оттитровывают его стандартным р-ром Fe^{3+}. Н. С.

7095. Полярографическое определение алюминия на новом фоне. Дука, Кекеди (Determinarea polarografică a aluminiului dintr-o nouă soluţie de bază. Duca A., Kèkedy L.), Bul. ştünţ. Acad. R. P. Romîne. Sec. techn. şi chim., 1954, 6, 201—213 (рум.; резюме русс., франц.)

Алюминий определяют полярографически в присутствии салицилата Na при pH 4 по суммарной волне восстановления иона H^+ и Al^{3+}. Разработанный метод применим для определения Al в сплавах (сталях), рудах, солях. Посторонние элементы удаляют электролизом на ртутном катоде, затем р-р, содержащий Al (20—30 *мл*), помещают в мерную колбу емк. 50 *мл* и нейтрализуют 2 н. NaOH до pH ~ 4, прибавляют 5 *мл* 0,5 н. салицилата Na и дополняют водой до метки, после перемешивания берут пипеткой 10 *мл* этого р-ра

и добавляют H_2SO_4 (1 : 1) до pH 4 (по стеклянному электроду). Из этого р-ра берут 5 *мл*, добавляют каплю 1%-ной желатины, пропускают водород 8—10 мин. и полярографируют. Калибровочную кривую строят в идентичных условиях. В. С.

7096. Микротитрование этилендиаминтетрауксусной кислотой. XIV. Определение некоторых редкоземельных элементов. Флашка (Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XIV. Die Bestimmung einiger seltener Erden. Flaschka H.), Mikrochim. acta, 1955, № 1, 55—60 (нем.; резюме англ., франц.)

Описаны три метода комплексометрич. определения редкоземельных элементов. Метод А (прямое титрование): к слабокислому испытуемому р-ру прибавляют несколько кристаллов сегнетовой соли или лимонной к-ты и на каждые 50 *мл* р-ра 5 *мл* аммиачного буферного р-ра с pH 10; добавлением кристаллич. NH_4Cl доводят pH до ~8—9, прибавляют индикатор эриохром черный Т (в смеси с NaCl; 1 : 200), нагревают р-р до кипения и титруют 0,01 *М* р-ром комплексона III (I) (3,722 *г* высушенного при 60° I растворяют в 1 *л* воды) до перехода окраски в голубую. Присутствующие в р-ре ионы тяжелых металлов маскируют KCN. Метод В (обратное титрование): к слабокислому испытуемому р-ру добавляют избыток I и доводят pH р-ра до ~8—9 добавлением аммиачного буферного р-ра (pH 10) и NH_4Cl. После добавления индикатора избыток I оттитровывают 0,01 *М* $ZnSO_4$ до перехода окраски в красную. Маскировка KCN не применяется. Метод С (окислительно-восстановительное титрование): к слабокислому р-ру добавляют избыток I и на каждые 50 *мл* р-ра 5 *мл* ацетатного буферного р-ра с pH 5. После добавления по 1 капле 1%-ного р-ра $K_3Fe(CN)_6$ и 1%-ного р-ра 3,3′-диметилнафтидина в лед. CH_3COOH избыток I оттитровывают 0,01 *М* $ZnSO_4$, вводя поправку на индикатор (0,08 *мл*). Щел.-зем. металлы не мешают. Описанные методы проверены для Y, Sm, Pr и Gd; погрешность определения соответствует 0,01—0,02 *мл* 0,01 *М* $ZnSO_4$. Абс. погрешность зависит от атомного веса элемента. Сообщение XIII см. РЖХим, 1955, 52149. Б. З.

7097. Об абсолютной чувствительности определения редкоземельных элементов. Жигаловская Т. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 115

Исследовались пределы чувствительности определений Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Yb, La, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Nb, W, Mn, Mo и Re. Опыты проведены с угольной дугой переменного тока на спектрографе ИСП-22. Окиси элементов наносили на плоскую поверхность электродов. Чувствительность возрастала: а) при данном l с увеличением квантового числа n; б) при данных n и l с увеличением разности между числом электронов во внешней оболочке и числом, необходимым для ее заполнения (или его половиной). Предел чувствительности зависит от присутствия в пробе других элементов, напр. NaCl понижает чувствительность в ~100 раз; добавление к пробе 50% NH_4NO_3 и 5% AgCl повышает чувствительность в ~ 100 раз. Т. Г.

7098. Открытие галлия при помощи родамина В. Оиси (Detection of gallium with rhodamine B. Onishi Hiroshi), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 832 (англ.)

При взаимодействии Ga с родамином В в р-ре 6 *М* по HCl образуется окрашенное соединение. Хлорогаллат родамина В экстрагируют C_6H_6; $\leqslant$0,05 γ Ga обнаруживают по красно-фиолетовой окраске органич. слоя и $\leqslant$0,01 γ Ga — по оранжево-желтой флуоресценции в УФ-свете. 0,5 γ Ga открывают в присутствии 20 *мг* Fe^{3+}, 10 *мг* Sb, 1 *мг* Tl, 0,1 *мг* Au после обработки $TiCl_3$. К ~2 *мл* 6 *М* по HCl р-ра прибавляют 0,5 *мл* 20%-ного р-ра $TiCl_3$, через 5 мин. добавляют 0,4 *мл* 0,5%-ного р-ра родамина В в 6 *М* HCl и встряхивают 1 мин. с 2 *мл* бзл. Определению Ga не мешают 10 *мг* Li^+, 10 *мг* K^+, 0,1 *мг* Ag^+, 10 *мг* Mg^{2+}, 10 *мг* Pb^{2+}, 10 *мг* F^-, ряд других ионов, 1 н. H_2SO_4 и 20000-кратное кол-во Al. В описанных условиях в бзл. слой переходит ~1/3 Ga. Чувствительность может быть повышена предварительным концентрированием Ga путем экстракции эфиром из р-ра в HCl. Л. Х.

7099. Определение таллия и свинца в металлическом кадмии полярографическим методом. Арефьева Т. В., Пац Р. Г., Позднякова А. А., Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 358—362

Разработан ускоренный метод определения Tl и Pb в металлич. Cd из одной навески. Для отделения Tl от основной массы Cd и примесей, мешающих определению Tl, применяют экстрагирование бромида Tl эфиром; Pb при этом полностью остается в водн. р-ре. Tl определяют на фоне аммиачного р-ра $(NH_4)_2SO_4$, а Pb на фоне 3 н. HCl. Потенциалы восстановления (насыщ. к. э.): Tl — 0,40 *в*, Pb — 0,44 *в*. Приведены сравнительные результаты определения Tl и Pb в металлич. Cd полярографич. и хим. методами. Б. Б.

7100. Пересмотр полярографических методов определения катионов. Агуаш де Сильва (Revisão de métodos polarográficos de dosagem de catiões. Águas da Silva Maria Teresa), Tecnica, 1955, **30**, № 250, 363—369 (порт.)

Указаны оптимальные условия полярографич. определения Ge (pH 7,6, фон 0,1 *М* комплексон III + + тимоловый синий 6,43 *мг/л*) и определения Zr (pH 5—5,4, фон 0,1 *М* LiCl в CH_3OH). См. также РЖХим, 1955, 2262; 1956, 4164. Б. А.

7101. О колориметрическом определении циркония с ализарином-S. Гюбели, Якоб (Zur kolorimetrischen Bestimmung von Zirkonium mit Alizarin-S. Gübeli O., Jacob A.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 4, 1026—1032 (нем.)

При колориметрич. определении Zr в форме лака с ализарином-S (I) результаты плохо воспроизводимы, так как в водн. р-ре Zr присутствует в виде полимерного иона. При pH 3—1 в среде HCl присутствуют в среднем трехатомные ионы Zr; при более высокой кислотности наблюдается деполимеризация. Нагревание с 3,5 н. HCl в течение 10 мин. вызывает полную деполимеризацию (добавление небольших кол-в H_2SO_4 ускоряет этот процесс). Изучено влияние pH на образование лака I с Zr, Th и Hf и показано, что Zr и Hf следует определять при pH 0,9—1,7, а Th при pH 3. На основе кривых Джоба, пользуясь ранее описанным методом (Schaeppi Y., Treadwell W. D., Helv. chim. acta, 1948, **31**, 577), определены константы диссоциации комплексов I с Zr, Hf и Th при 22°: $K_{Zr} = 1{,}5 \times \times 10^{-7}$ (pH 1,00, конц-ия Zr = $2{,}9 \cdot 10^{-5}$ *М*); $K_{Hf} = 2{,}3 \cdot 10^{-7}$ (pH 1,00, конц-ия Hf $5 \cdot 10^{-4}$ *М* с 4,8% Zr); $K_{Th} = 5{,}7 \cdot 10^{-7}$ (pH 2,16, конц-ия Th $5 \cdot 10^{-4}$ *М*). При конц-ии 0,5 н. и pH 1,0 ClO_4^-, Cl^- и NO_3^- не влияют на образование циркониевого лака I. В. П.

7102. Дробное открытие ионов свинца, бария и серебра при судебнохимических исследованиях. Крылова А. Н., Аптеч. дело, 1953, **2**, № 2, 53—59

Описана попытка использования метода дробного анализа в судебнохим. практике с учетом специфики судебной химии и применительно к двум способам разрушения органич. в-в: б) обработка H_2SO_4 - HNO_3 и б) H_2SO_4-NH_4NO_3. Работа состоит из двух стадий: 1) выбор наиболее чувствительных микрокристаллич. р-ций для дробного открытия Pb^{2+}, Ba^{2+} и Ag^+ в водн. р-рах и 2) применение найденных оптимальных методов для исследования трупного материала (в основном — печени). Для открытия Pb^{2+} рекомендуется

пользоваться р-цией образования тройной азотистокислой соли K, Cu и Pb по методу И. М. Коренмана и Ш. Ш. Месонжиника (Завод. лаборатория, 1936, 2, 168). Р-ция образования двойной соли иодида Pb и Cs при открытии Pb^{2+} в трупном материале менее чувствительна. Ba^{2+} рекомендуется открывать методом перекристаллизации $BaSO_4$ из конц. H_2SO_4; чувствительность р-ции восстановления $BaSO_4$ до BaS с последующим получением $Ba(JO_3)_2$ оказалась несколько ниже. Наиболее чувствительной р-цией на Ag^+ является р-ция образования AgCl с последующей перекристаллизацией его из NH_4OH. Дробный метод позволяет обнаруживать в 100 *г* трупного материала $\leqslant$0,15 *мг* Pb^{2+}, $\leqslant$0,015 *мг* Ba^{2+}, $\leqslant$0,05 *мг* Ag^+. При применении дробного метода открытия Pb^{2+}, Ba^{2+} и Ag^+ в судебнохим. анализе уменьшается число операций и увеличивается чувствительность открытия перечисленных катионов, сокращается продолжительность исследования (до 30—40 мин.), кол-во исследуемого объекта (можно употреблять 100, 50 и даже 25 *г*) и реактивов. Метод разрушения трупного материала при помощи H_2SO_4-NH_4NO_3 предпочтительнее способа разрушения H_2SO_4-HNO_3. Э. М.

7103. Разделение и определение тория и алюминия. Банкс, Эдуардс (Separation and determination of thorium and aluminum. Banks Charles V., Edwards R. E.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 947—949 (англ.)

Торий отделяют от Al путем колич. осаждения в форме оксалата в присутствии избытка диметилоксалата и щавелевой к-ты (I). К ~125 *мл* р-ра 50—200 *мг* Th в HCl, HNO_3 или $HClO_4$ прибавляют по каплям конц. NH_4OH до неисчезающего помутнения, затем 10 *мл* конц. HCl, 12 *г* диметилоксалата и перемешивают 30 мин. при слабом нагревании. Прибавляют горячий р-р I (16 *г* в 280 *мл* воды) и перемешивают еще 30 мин. при нагревании. Осадок отфильтровывают и заканчивают определение Th в форме ThO_2 весовым путем. Al осаждают из фильтрата 8-оксихинолином после разрушения оксалатов. Для точного серийного анализа Th-Al-смесей предложен другой метод, включающий комбинацию видоизмененной экстракции окисью мезитила (II) и спектрофотометрич. титрования. Из 20 *мл* 1 *M* по HNO_3 р-ра, содержащего 50—100 *мг* Th, и насыщ. по $LiNO_3$, Th количественно экстрагируют 25 *мл* II. Калибровочную кривую строят, помещая по 15 *мл* ~0,04 *M* этилендиаминтетрауксусной к-ты (pH ~ 5), 5 *мл* индикатора (0,1%-ный р-р хромазурола S), 60 *мл* воды и различные кол-ва стандартного р-ра Th в ряд колб; серия р-ров отвечает 2—3 точкам до точки эквивалентности и нескольким за ней. Р-ры разбавляют до 250 *мл* и спектрофотометрируют при 385 *мμ*. 60 *мл* водн. реэкстракта Th нейтрализуют конц. р-ром NaOH до pH 1,7 $\pm$ 0,1 и прибавляют указанное кол-во II и индикатора. Избыток II оттитровывают стандартным р-ром Th и прибавляют избыток р-ра Th ($\leqslant$0,4 *мл*). После разбавления до 250 *мл* и спектрофотометрирования находят по калибровочной кривой суммарное кол-во Th. Содержание Th в навеске рассчитывают по разности между суммарным и добавленным в виде стандартного р-ра кол-вами Th. Zr, Fe, Sn и PO^{-3}_4 мешают. Л. Х.

7104. Колориметрический ферродипиридиловый метод определения ванадия в железных рудах. Пономарев А. И., Ратина Л. Л., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 8, 918

Метод основан на р-ции $V(4+) + Fe^{3+} = V(5+) + Fe^{2+}$, протекающей в щелочной или в слабощелочной среде. Образующееся в эквивалентном количестве Fe^{2+} связывают α,α'-дипиридилом в комплекс, окрашенный в интенсивно красный цвет, и колориметрируют. V(5+) восстанавливают до V(4+) нитритом. Н. Ч.

7105. Неорганическая хроматография на целлюлозе. Часть XV. Быстрый хроматографический метод определения ниобия в низкосортных образцах. Хант, Уэлс (Inorganic chromatography on cellulose. Part XV. A rapid chromatographic method for the determination of niobium in low-grade samples. Hunt E. C., Wells R. A.), Analyst, 1954, **79**, № 939, 351—363 (англ.)

Описан быстрый и простой метод хроматографии на бумаге восходящим способом для определения Nb в минералах и сталях. Пробы образцов $\leqslant$1 *г* растворяют в HF и 0,01 *мл* р-ра наносят на лист фильтровальной бумаги ватман № 1 с прорезями. Свернутый в трубку лист с 10 прорезями высушивают в атмосфере с определенной влажностью и помещают в камеру с 20 *мл* р-рителя (смесь метилэтилкетона-8% воды-4% HF, 40%-ная) при 20—25° и проявляют 20 мин. Nb обнаруживают в верхней зоне около фронта р-рителя в виде оранжево-желтой полосы после обработки хроматограммы NH_3 и опрыскивания 2%-ным р-ром галловой к-ты. Колич. определение Nb производят путем сравнения интенсивности окраски исследуемых и стандартных р-ров. Вместе с Nb перемещаются Ti, Zr, Sb, V, Mo и Ta, но измеримая скорость миграции наблюдается только у Ta. Полоска Ta, даже в присутствии достаточно больших его кол-в, является бледножелтой и не влияет на определение Nb. Погрешность определения для образцов, содержащих 0,01—0,1% Nb, составляет соответственно 20 и 10%. Часть XIV см. РЖХим, 1955, 31891. В. Д.

7106. Полярографическое определение ниобия и титана из сернокислых растворов. Крылов Е. П., Колеватова В. С., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 8, 911—913

См. РЖХим, 1955, 25890.

7107. К полярографическому определению висмута в его соединениях с таннином. Мансфельд, Барта (Príspevok k polarografickému stanoveniu bizmutu viazaného na tanín. Mansfeld V., Bárta Z.), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 4, 241—243 (словац.; резюме русс., нем.)

Тальбин (1—2 таблетки; в 1 таблетке содержится 39 *мг* Bi) или таннат висмута (0,2 *г*) кипятят с 5 *мл* конц. HNO_3 до растворения, выпаривают р-р досуха и слабо прокаливают. Остаток кипятят с 20 *мл* конц. HNO_3 и переносят в мерную колбу емк. 250 *мл*. После прибавления 1,47 *г* цитрата лития дополняют р-р водой до метки. 20 *мл* профильтрованного р-ра смешивают с 1 *мл* 5%-ного р-ра желатины и определяют Bi полярографически. Н. Т.

7108. Фотоколориметрическое определение сурьмы в рудах иодидтиомочевинным способом. Финкельштейн Д. Н., Крючкова Г. Н. (碘化物硫脲法應用於礦石中銻的測定. Финкельштейн Д. Н., Крючкова Г. Н.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, **9**, № 10, 449—451, 436 (кит.)

См. РЖХим, 1955, 626

7109. Экономия перекиси натрия при определении хрома в феррохроме. Протива (Uspora peroxydu sodíku při stanovení chromu ve ferrochromu. Protiva Karel), Hutnické listy, 1955, **10**, № 4, 232—233 (чеш.)

Вместо дефицитной Na_2O_2 при определении Cr в феррохроме последний растворяют в H_2SO_4. Затем Cr^{3+} окисляют при помощи $KMnO_4$. 1 *г* пробы растворяют в смеси 15 *мл* воды и 15 *мл* конц. H_2SO_4 при слабом нагревании на протяжении 5 мин. Для растворения феррохрома, содержащего >2% C, следует нагревать до образования белого дыма SO_3. Полученный р-р

разбавляют ~20 *мл* воды, недолго кипятят с 10 *мл* HNO_3 (1 : 1) и разбавляют водой до 1 *л*. К 100 *мл* р-ра прибавляют 30 *мл* H_2SO_4 (1 : 3), 20 *мл* р-ра Na_3PO_4 (80 *г/л*) и воду до 200 *мл*. Полученный р-р нагревают до кипения и после прибавления от 20 до 25 *мл* 1,5%-ного р-ра $KMnO_4$ кипятят 1 мин. Избыток $KMnO_4$ удаляют кипячением в течение 1,5 мин. с 20—30 *мл* HCl (1 : 1). После разбавления водой до 500 *мл* прибавляют 35 *мл* р-ра сульфата закисного железа [135 *г* $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и 200 *мл* конц. H_2SO_4 в 2 *л* р-ра] и титруют $KMnO_4$ (5,4689 *г/л*; 1 *мл* соответствует 3,00% Cr при навеске 0,1 *г*). Одновременно производят слепую пробу. Продолжительность метода при проведении параллельных 4 анализов составляет 70 мин. (при плавлении с Na_2O_2 2—3 часа). Н. Т.

7110. Изучение экстрагирования хрома эфиром в виде надхромовой кислоты. Троицкий К. В. (用醚提取過鉻酸檢查鉻的研究. К. В. Троицкий), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 4, 178—180 (кит.) См. РЖХим, 1955, 3888

7111. Новый весовой метод определения молибдена. Спаку, Георгиу (O nouă metodă gravimetrică pentru dozarea molibdenului. Spacu G., Gheorghiu Constanța), Comun. Acad. R. P. Române, 1955, 5, № 5, 853—858 (рум.; резюме франц., русс.)

Метод основан на колич. осаждении и взвешивании Mo в виде $[Cr(NH_3)_5Cl][MoS_4]$ при помощи $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ в аммиачной среде. Предварительно р-р молибдата аммония обрабатывают аммиаком, затем 10 мин. пропускают через него H_2S до появления красной окраски. Осадок представляет тонкие листочки. Фактор пересчета на Mo 0,2419. При определении 0,0052 — 0,0777 *г* Mo ошибка не превышает 0,1 *мг*. Метод требует <30 мин. В. С.

7112. О восстановлении молибдат- и вольфраматионов на платиновом микроэлектроде и об амперометрическом их определении. Сонгина О. А., Котлярская В. З., Войлошникова А. П., Изв. АН КазССР, сер. хим., 1955, № 8, 77—83 (резюме казах.)

При разработке метода амперометрич. определения Mo и W при помощи диффузионного тока Ag установлено, что результаты зависят от pH среды, конц-ии Mo и W в р-ре, присутствия других ионов, т-ры и изменения осадка молибдата или вольфрамата серебра во время титрования. Амперометрич. титрование MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} р-ром $AgNO_3$ не может быть рекомендовано вследствие невоспроизводимости результатов. Изучено влияние Au^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} и Hg^+ на восстановление MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}. Показана возможность амперометрич. титрования MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} солями Hg (1 +). Н. С.

7113. Определение урана в урановых концентратах с применением этилацетата. Гест, Зиммерман (Determination of uranium in uranium concentrates. Use of ethyl acetate. Guest R. J., Zimmerman J. B.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 6, 931—936 (англ.)

Уточнен метод определения U в материалах с высоким (>5% U_3O_8) его содержанием. U отделяют от сопутствующих элементов (V, Fe, Mo, Cu, As, P, Co, Ca, Mg, Mn, Th) экстракцией этилацетатом (I) из азотнокислого р-ра. Колич. извлечение U достигается при конц-ии HNO_3 1,5—11% (оптимальная конц-ия 5%). Для высаливания применяют $Al(NO_3)_3$ в форме р-ра, кипящего при 130°. Для экстракции 25 *мг* U_3O_8, присутствующих в 5 *мл* р-ра, достаточно 6,5 *мл* р-ра $Al(NO_3)_3$ и 20 *мл* I. Тем же кол-вом I из 5 *мл* р-ра извлекают ⩽50 *мг* U_3O_8; зависимость между содержанием U_3O_8 и кол-вом I линейная. Продолжительность встряхивания ⩽60 сек. Органич. слой промывают 1 раз р-ром, содержащим $Al(NO_3)_3$, воду и HNO_3 в том же соотношении, что и при экстракции. После этого в экстракте остается лишь Th в кол-вах, зависящих от кислотности р-ра (<82%). При дальнейшем определении U с NaOH и H_2O_2 (спектрофотометрированием при 370 *мμ*) Th выпадает в осадок и его отделяют центрифугированием или фильтрованием. Из органич. слоя U реэкстрагируют водой (15 *мл*) или выпаривают I. Для особо точных определений применяют повторную экстракцию U из водн. слоя. При этом экстрагируется 100—150 *мг* U_3O_8; U определяют фотометрически при ~400 *мμ*. Сходимость результатов 0,5% при обычной и 0,2% при повторной экстракции. Л. Х.

7114. Применение анилина в качественном анализе и количественный метод определения железа и алюминия. Круговой Н. С., Науч. зап. Львовск. торгово-эконом. ин-та, 1954, № 1, 247—260

Описаны качеств. р-ции анилина (3%-ный водн. р-р) с различными ионами. Ионы Mg, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cd, Ag, Sn(2+), Sn(4+), As(3+), As(5+) не осаждаются; Zn осаждается, но в присутствии NH_4Cl осадок не образуется. Ионы Al, Cr(3+), Fe^{3+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Bi и Pb образуют осадки. Конц. р-р $SbCl_3$ при кипячении с анилином в присутствии конц. HCl образует осадок зеленого цвета. Для отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} к слабокислому р-ру прибавляют 2—4 *мл* насыщ. р-ра NaCl и 4—6 капель чистого анилина, энергично встряхивают ~1 мин., обильный осадок серого цвета отфильтровывают и в фильтрате открывают Cd^{2+} сульфидом натрия или H_2S. Если к испытуемому на Cu^{2+} р-ру добавить растворенный в уксусной к-те анилин, то при наличии иона Cu^{2+} р-р окрашивается в интенсивно-зеленый цвет. Аммиачный метод отделения 3-валентных катионов от 2-валентных можно легко заменить анилиновым. Для весового определения Fe в присутствии Mn к р-ру $NH_4Fe(SO_4)_2$ добавляют 1,5—2 *г* NH_4NO_3 и разбавляют горячей водой до 80—100 *мл*; прибавляют небольшими порциями 70—80 *мл* 3%-ного водн. р-ра анилина и нагревают до кипения. Образовавшийся осадок $Fe(OH)_3$ декантируют 2—3 раза горячим нейтр. р-ром NH_4NO_3, переносят на беззольный фильтр (красная лента), промывают до полного удаления SO_4^{2-} и Cl^-, затем промывают 2—3 раза горячей водой. Высушенный осадок сжигают при доступе воздуха и прокаливают при 700—800°. В фильтрате определяют Mn. При весовом определении Al его осаждают точно так же, как и Fe. Осадок прокаливают при 900—1000°. Не мешают Mg и Mn. В присутствии Ca к р-ру прибавляют 2 *г* NH_4Cl. Во всех случаях получены удовлетворительные результаты. В присутствии больших кол-в Zn для Al получаются повышенные результаты. Описан метод определения Al в дуралюмине. В. С.

7115. Объемное определение железа путем восстановления гипофосфитом. Састри, Радхакришнамурти (Volumetric determination of iron by reduction with hypophosphite. Sastri M. N., Radhakrishnamurti Ch.), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 1, 16—18 (англ.)

Предложен новый метод определения Fe, основанный на колич. восстановлении Fe^{3+} до Fe^{2+} с помощью гипофосфита. Известный объем р-ра железных квасцов обрабатывают избытком 5%-ного р-ра NaH_2PO_2 и 2 н. HCl при кипячении смеси в течение 15—20 мин.; H_2SO_4 непригодна вследствие замедления р-ции. После охлаждения образовавшееся Fe^{2+} титруют стандартным р-ром $Ce(SO_4)_2$ или ванадата натрия с *n*-фениламинтраниловой к-той в качестве индикатора. Титр р-ра железных квасцов устанавливали восстановлением $SnCl_2$ и титрованием стандартным р-ром $Ce(SO_4)_2$.

Метод применим для определения железа в широких пределах конц-ий; результаты описанного и стандартного метода хорошо согласуются. Б. Ш.

7116. Колориметрическое определение железа при помощи смеси салицилового альдегида и глицингидроксамовой кислоты. Мукхерджи (Colorimetric determination of iron with salicylaldehyde-glycine hydroxamic acid. Mukherjee Ajit Kumar), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 5, 127 (англ.)

При взаимодействии шиффова основания, полученного из салицилового альдегида и глицингидроксамовой к-ты (Ley H., Ber. dtsch. chem. Ges., 1913, 46, 754) с Fe^{3+} появляется стойкая фиолетовая окраска с максимумом поглощения при 535—550 *мμ* при pH 2,35—3,34 и 460—510 *мμ* при pH 5,06—10,26. Закон Бера выполняется в пределах конц-ии Fe^{3+} 0,05—30 γ/мл Измерения производили в кварцевом спектрофотометре Бекмана с 1-*см* кюветой из стекла корекс. PO_4^{3-}, BO_3^{3-}, F^-, CrO_4^{2-} и ванадат мешают определению. Н. С.

7117. Быстрое определение общего содержания Fe и TiO_2 в железистом песке и общего Fe и As_2 в окалине методом фосфорной кислоты. Моримото, Такидзава, Отакэ (燐酸法に依る砂鐵のT. Fe, TiO_2燒結鑛のT. Fe, Asの迅速分析法. 森本武生, 瀧澤英郎, 大竹三義), 鐵と鋼, Тэцу то хаганэ, 1953, **39**, № 6, 626—632 (япон.; резюме англ.)

Описан ускоренный метод анализа железистого песка и окалины, не требующий применения Pt-тиглей. Для определения общего содержания Fe материал растворяют в H_3PO_4 с добавлением небольшого кол-ва HCl. $FeCl_3$ определяют обычным способом. Для определения TiO_2 железистый песок растворяют в смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 и определяют Ti колориметрически с применением H_2O_2. Для определения As обрабатывают анализируемый материал смесью H_2SO_4+ HCl (1 : 2), а затем H_3PO_4; после растворения добавляют р-р $SnCl_2$ и определяют As в виде металла. М. Щ.

7118. К вопросу о точном определении закиси железа в железных рудах, содержащих мышьяк, органические вещества, серу или ванадий. Икэгами, Каммори, Морита (砒素, 有機物, 硫黄, バナジウムを含む鐵鑛石中のFeOの正確な定量法. 池上卓穂, 神森大彦, 守田正二), 鐵と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1953, **39**, № 12, 36—48 (япон.; резюме англ.)

В присутствии As(3+) навеску 0,5—1,0 *г* растворяют в 30—50 *мл* разб. HCl (1 : 1), р-р упаривают до ~5 *мл* и FeO определяют перманганатометрически. В присутствии As (5+1) навеску растворяют в 20 *мл* разб. H_2SO_4(1:1). в присутствии As(3+) и As(5+) навеску растворяют в разб. H_2SO_4(1 : 1), р-р разбавляют до ~400 *мл* и Fe^{2+} титруют 0,1 н. NH_4VO_3 (I) или 0,1 н. $Ce(SO_4)_2$. В присутствии органич. в-в навеску 0,5 *г* растворяют в 30 *мл* разб. H_3PO_4 (1 : 1), р-р разбавляют до ~150 *мл* и Fe^{2+} титруют I. В присутствии S^{2-} к навеске 0,5 *г* прибавляют 5 *мл* насыщ. р-ра $HgCl_2$ (II), 30 *мл* H_3PO_4 (1 : 1), р-р разбавляют до 150 *мл* и Fe^{2+} титруют I. В присутствии As, органич. в-в и S^{2-} к навеске 0,5 *г* приливают 5 *мл* II, 10 *мл* 10%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$ и 30 *мл* разб. H_3PO_4 (1 : 1); р-р кипятят 10 мин.; после охлаждения р-р разбавляют до ~150 *мл* и Fe^{3+} титруют I. Присутствие V(5+) вызывает окисление Fe^{2+} при растворении навески. Удовлетворительного способа предотвращения этой р-ции в настоящем исследовании не найдено. Н. С.

7119. Определение никеля с диметилглиоксимом в присутствии железа и кобальта. Берн, Робертсон (The determination of nickel with dimethylglyoxime in the presence of iron and cobalt. Byrn E. E., Robertson J. H.), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 1, 34—37 (англ.; резюме нем., франц.)

Для непосредственного осаждения Ni диметилглиоксимом предложено связывать Co и Fe^{3+} N-N-диоксиэтилглицином (I). Применяют двойной избыток 0,47%-ного р-ра I. Н. С.

7120. Определение никеля. Разработка метода, применимого ко всем маркам стали.— (Determination of nickel. Development of a method applicable to all classes of steel.—), J. Iron and Steel Inst. (London), 1955, **180**, № 3, 262—269 (англ.)

При определении Ni в сталях, содержащих <0,15 *г* Co в навеске, образец растворяют в 50 *мл* HCl (уд. в. 1,16), по каплям добавляют HNO_3 (уд. в. 1,42) и выпаривают до 20—30 *мл*. На холоду добавляют 30 *мл* 50%-ной лимонной к-ты (I) и разб. водой до 200 *мл* р-р нейтрализуют NH_4OH (1 : 1) с добавлением 15 *мл* в избытке. Объем доводят до 300 *мл*, нагревают до 90° и добавляют 25 *мл* 1%-ного р-ра диметилглиоксима (II). Через 20 мин. осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным р-ром NH_4NO_3 и растворяют в горячей HNO_3 (1 : 1), добавляют 5 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и выпаривают до паров SO_3. Для растворения $NiSO_4$ объем доводят до 100 *мл* и кипятят. Добавляют 1 *мл* I и нейтрализуют NH_4OH по лакмусу. Охлаждают, добавляют 10 *мл* 10%-ного NH_4OH, доводят объем до 150 *мл*, прибавляют 5 *мл* 1%-ного р-ра KJ и титруют Ni р-ром KCN и $AgNO_3$. Для определения Ni в сталях с содержанием Co>0,15 *г* в навеске образец 2 *г* растворяют в 50 *мл* HCl (уд. в. 1,16), окисляют HNO_3 (уд. в. 1,42) и выпаривают до 12 *мл*; добавляют 20 *мл* воды, 30 *мл* 50%-ной винной к-ты (III) и нейтрализуют 30%-ным NaOH. Затем снова подкисляют HCl (уд. в. 1,16) и добавляют ее 3—5 *мл* в избытке. Далее добавляют 15 *г* NaCN, 25 *мл* H_2O_2 и кипятят 15 мин.; охлаждают до 70°, прибавляют 0,7 *г* твердого II и после растворения добавляют 25 *мл* 40%-ного р-ра формальдегида. Оставляют на ночь, осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным р-ром NH_4NO_3, растворяют в HNO_3 (1 : 1), добавляют 5 *мл* III, нейтрализуют 50%-ным NH_4OH с добавлением 15 *мл* в избытке, разбавляют до 300 *мл*, нагревают до 90°, добавляют I и титруют Ni. В. Ш.

7121. Определение малых количеств никеля в веществах, содержащих большие количества марганца и железа. Сообщение II. Эльшлегер (Bestimmung kleinster Nickelgehalte in mangan- und eisenreichen Substanzen. II. Mitteilung. Oelschläger W.), Z. analyt. Chem., 1955, **146**, № 5, 346—350 (нем.)

При определении 10 γ Ni в р-ре, содержащем 50—100 *мг* Mn (в форме $MnSO_4 \cdot 4H_2O$), кол-во восстановителя увеличивают и применяют 5 *мл* 10%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$; хлороформный экстракт промывают 3 порциями (по ~10 *мл*) разб. NH_4OH (1 : 200). При определении Ni в р-рах, содержащих 50—200 *мг* Fe (в форме $FeCl_3 \cdot 6H_2O$), употребляют 2 *мл* 10%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, хлороформный р-р промывают 2 порциями (по ~10 *мл*) разб. NH_4OH(1 : 200). При нейтрализации вместо фенолфталеина применяют лакмусовую бумагу. При добавлении 10 *мл* 10%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl \leq 5$ γ Cu не мешает. При определении Ni в р-ре, содержащем одновременно 100 *мг* Mn и 100 *мг* Fe, употребляют 10 *мл* 10%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$; в р-ре, содержащем 100 *мг* Mn, 100 *мг* Fe и 5 γ Cu — 20 *мл* р-ра $NH_2OH \cdot HCl$. Хлороформный экстракт промывают порциями (по 10 *мл*) разб. NH_4OH (1 : 200).

При 10 γ Ni 5 *мг* Co не мешает. Описанный метод применим для определения Ni в марганцевых рудах, сталях и чугунах. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 4175. Н. М.

7122. Исследование зависимости интенсивности линий меди и никеля от концентрации их в медно-никелевом сплаве. Рудневский Н. К., Голицын Г. И., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 123—125

Представлены кривые в координатах $\lg I - \lg C$ для линий Cu и Ni в пределах конц-ий Ni от 1 до 79%. Спектры возбуждались между электродами из сплава в дуге переменного тока при 5 *а* и дуговом промежутке 2 *мм*. *I* линий Cu I имеет резкий максимум при 80—85% Cu в сплаве, для линий Cu II *I* растет во всем интервале конц-ий. *I* линий Ni I и II возрастает непрерывно. Для линии Ni 3080,76 А $\operatorname{tg}\alpha > 1$ в пределах 1—8% никеля в сплаве. Кривая в координатах $\lg(I'_{\text{Cu I}}/I_{\text{Cu I}}) - \lg C$ для Cu I 3093,99 и Cu I 2492,15 А имеет резкий максимум в области 80% Cu. Это объясняется тем, что $\lg(I'/I'')$ двух гомологичных линий с разными коэфф. поглощения *b* зависит от числа атомов *N* в газовом облаке источника. *N* меняется с теплопроводностью сплава, которая резко возрастает в пределах 80—100% Cu в сплаве. Г. К.

7123. Отделение малых количеств никеля от кобальта экстрагированием салицилальимината никеля. Алимарин И. П., Коренева В. В., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 8, 907—910

Никель осаждают в аммиачном р-ре салициловым альдегидом; образующийся салицилальиминат никеля экстрагируют $CHCl_3$ при pH 7,5—9,9. Для удержания Co в водн. р-ре, его окисляют до Co^{3+} пергидролем. Для этого к 10—20 *мл* р-ра, содержащего до 100 *мг* Co, добавляют 2 *мл* 4 н. NH_4Cl, 5 *мл* 20%-ного NH_4OH и 1,5 *мл* пергидроля. При конц-ии Ni 0,01—0,001 *мг/мл* оптимальная конц-ия салицилового альдегида 0,2%. Разработанный метод проверен при анализе металлич. Co и его соединений (Ni : Co = 1 : : 20 000). Н. Ч.

7124. Изучение методов анализа борной кислоты. II. Поляриметрический метод определения борной кислоты. Шарра, Запотоцкий (A study of methods of analysis for boric acid. II. Polarimetric analysis of boric acid. Sciarra John J., Zapotocky Joseph A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 6, 373—375 (англ.)

Новый поляриметрич. метод определения H_3BO_3 (I) основан на увеличении оптич. активности комплекса I с винной к-той (II). I и оптически активную II в конц-ии соответственно ≤3 и 1—10% растворяют в воде, и р-р разбавляют до 100 *мл*. Наполняют р-ром 100-*мл* и 200-*мл* трубки прибора и измеряют оптич. вращение в поляриметре (Kern Full Circle) с лампой с Na-излучением. Отдельно измеряют оптич. вращение оптически активного в-ва. Наилучшие результаты получены с 10%-ным р-ром правовращающей II в объеме 200 *мл* и 1%-ным (и менее конц.) р-ром I. Для определения I строят кривую зависимости между увеличением оптич. активности и конц-ией I Добавление I к сахарам (арабиноза, фруктоза, *d*-манноза и *d*-ксилоза) мало влияет на их оптич. вращение. С лимонной и молочной к-тами I не образует комплексов. Результаты поляриметрич. определения I и обычного титрования удовлетворительно сходятся. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 4182. Э. Н.

7125. Колориметрическое определение кремния при микроанализе биологических веществ и минеральной пыли. Кинг, Стейси, Холт, Пейтс, Пикле (The colorimetric determination of silicon in the micro-analysis of biological material and mineral dusts. King E. J., Stacy B. D., Holt P. F., Yates Deidre M., Pickles D.), Analyst, **80**, № 951, 441—453 (англ.)

Метод основан на отделении силикатов от фосфатов путем восстановления кремнемолибденового комплекса до молибденовой сини в сильно кислом р-ре; в этих условиях фосфорномолибденовый комплекс не восстанавливается. Точность метода зависит от тщательного контроля pH. Небольшие кол-ва Fe (<1 *мг*) не мешают. Результаты колориметрич. и весового методов хорошо совпадают. Описано определение Si в органич. тканях, моче, крови и минер. пыли. В. М.

7126. Аналитическое определение следов элементов в сточных водах гальванических цехов. VIII. Колориметрическое определение аммиака в сточных водах. Серфасс, Мьюрака (Analytical determination of trace constituents in metal finishing effluents. VIII. The colorimetric determination of ammonia in effluents. Serfass Earl J., Muraca Ralph F.), Plating, 1955, **42**, № 3, 265—266 (англ.)

При содержании NH_4^+ 5—50γ/*мл*, а других катионов ≤100 γ/*мл* к 100 *мл* анализируемого р-ра (pH2—9) в колбе Кьельдаля добавляют 40 *мл* р-ра NaOH-Na_2S (250 *мл* 25%-ного р-ра NaOH насыщают H_2S, добавляют 750 *мл* 25%-ного р-ра NaOH и медленно приливают насыщ. р-р $HgCl_2$ до появления осадка; затем добавляют 400 *мл* прозрачного 9 н. NaOH, разбавляют водой до 1 *л* и после осаждения сливают р-р сифоном) и отгоняют 50—60 *мл* дистиллата в приемник с 20 *мл* 0,1 н. HCl; дистиллат разбавляют до 100 *мл* К аликвотной порции 10 *мл* добавляют 3 капли 2-%-ного р-ра гуммиарабика, 1 *мл* реактива Несслера (встряхивая после каждого добавления), разбавляют до 100 *мл* и через 5 мин. колориметрируют или фотометрируют при ~400 *мμ*; калибровочную кривую строят по стандартным р-рам NH_4^+. Чувствительность метода соответствует 2 γ. При известном содержании других компонентов сточных вод метод может быть упрощен. Возможно определение 0,01—5 γ NH_4^+ при <5 γ других элементов и <0,05 γ CN^-, SCN^- и S^{2-}. Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 55367. М. П.

7127. Комплексометрическое определение пирофосфорной кислоты. Нильш, Гифер (Komplexometrische Bestimmung von Pyrophosphorsäure. Nielsch Walter, Giefer Lieselotte), Z. analyt. Chem., 1955, **146**, № 5, 323—326 (нем.)

$P_2O_7^{4-}$ осаждают при pH 4,1 в форме $(Mn)_2P_2O_7$ (Jones L. T., Industr. and Engng. Chem., 1942, **14**, 536) в присутствии $NH_2OH \cdot HCl$ (на 0,1074 *г* $Na_4P_2O_7$ прибавляют 2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$). Осадок отфильтровывают, промывают 0,1%-ным р-ром $MnCl_2$ и несколько раз водой, затем растворяют в 50 *мл* 0,05 *М* р-ра комплексона III, добавляют небольшое кол-во $NH_2OH \cdot HCl$, буферный р-р [54 *г* NH_4Cl + 350 *мл* NH_4OH (уд. в. 0,91) разбавляют до 1*л*] до pH 10 и при 80—90° титруют 0,05 *М* $ZnSO_4$ в присутствии эриохром черного Т до перехода окраски из голубой в красно-фиолетовую. В препарате $Na_4P_2O_7$ с 38,4% $P_2O_7^{4-}$ найдено 38,3% $P_2O_7^{4-}$. Для полноты осаждения $(Mn)_2P_2O_7$ достаточно выдержки в течение 1 часа; добавление ацетона излишне; необходим по крайней мере 5-кратный избыток Mn^{2+}. Миним. конц-ия $P_2O_7^{4-}$ —0,2 *мг*. Метод значительно быстрее, чем весовое определение или определение в виде ортофосфата. В. П.

7128. Определение фосфора в чугуне серийным нитратно-молибдатным методом. Кларк (The determination of phosphorus in pig and cast iron by the routine nitromolybdate method. Clarke W. E.), J. Res. and Develop. Brit. C. I. R. A., 1955, 5, № 12, 630—642 (англ.)

Метод определения P в чугуне улучшен в отношении воспроизводимости результатов. При увеличении содержания P (0—0,5%) уменьшают соответственно навеску (от 2 до 0,5 *г*) и кол-во употребляемой для растворения HNO_3 (от 50 до 30 *мл*), сохраняя постоянным объем добавлением воды (0—20 *мл*). При медленном растворении его ускоряют добавлением нескольких капель HF или щепотки NaF (при наличии в чугуне >0,1% Ti рекомендуется NaF). Полученный р-р фильтруют и промывают 3 порциями HNO_3 (2 : 98). Фильтрат разбавляют до 90 *мл* и кипятят в течение 3 мин., прибавляя по каплям р-р $KMnO_4$ (25 *г/л*) до сохранения фиолетовой окраски или осадка MnO_2. Осадок растворяют, добавляя насыщ. р-р SO_2 и удаляют избыток SO_2 кипячением (2—3 мин.). Объем доводят до 90 *мл* и немедленно прибавляют холодный р-р NH_4NO_3 (350 *г/л*), взбалтывают, через 3 мин. добавляют 35 *мл* свежеприготовленного нитратно-молибдатного реактива (р-р содержит 12,5 *г/л* MoO_3, 100—150 *г/л* NH_4NO_3, 50—100 *г/л* HNO_3). Смесь взбалтывают и выдерживают 20 мин. при 55—60°; осадок отфильтровывают и промывают 3 порциями HNO_3 (2 : 98), а затем холодным р-ром KNO_3 (20 *г/л*) до исчезновения кислой р-ции по лакмусу. Осадок взбалтывают с водой и добавляют титрованный NaOH до растворения осадка и перехода окраски р-ра в бесцветную. Затем титруют р-ром HNO_3 по фенолфталеину до исчезновения розовой окраски. Примеси As, V, Ti в обычных кол-вах не мешают. О. П.

7129. Постоянная шкала эталонов для определения фосфата в форме молибденовой сини. Паррн, Мак-Клелланд (Permanent color standards for determination of phosphate by molybdenum blue method. Parry E. P., McClelland A. L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 1, 140—141 (англ.)

При определении следов P методом, основанным на восстановлении гетерополимолибдо-фосфата до появления синей окраски, последняя мало стабильна, и через 15 мин. интенсивность ее уменьшается. В связи с этим в качестве эталонов рекомендуется смесь р-ра $CuSO_4$ (0,00883 *г/мл* Cu) и 0,010%-ного бромфенолового синего в р-ре CH_3COONa — CH_3COOH (pH 4,53). Области конц-ий P 0,01—0,1 *γ/мл* соответствует смесь 0,4—2,40 *мл* р-ра $CuSO_4$ + 0,085—1,000 *мл* р-ра бромфенолового синего. В р-ре, содержащем PO_4^{3-}, P может быть определен с погрешностью ±0,005 *γ/мл*. М. П.

7130. Иодометрическое определение мышьяковой кислоты с применением органических растворителей. Шахтахтинский Г. Б. (应用有機溶劑進行砷酸的碘定量法. Шахтахтинский Г. Б.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 4, 166—169 (кит.) См. РЖХим, 1955, 3944

7131. Открытие тиосульфата натрия и сульфоксилата натрия-формальдегида капельным методом. Фейгль, Хайнбергер (Nachweis von Natriumhyposulfit und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd in der Tüpfelanalyse. Feigl F., Hainberger L.), Mikrochim. acta, 1955, № 1, 105—109 (нем.; резюме англ., франц.)

о-(I) и *п*-нитробензолы (II) образуют окрашенные продукты р-ции не только с органич. (РЖХим, 1955, 55431), но и с некоторыми неорганич. в-вами. Более чувствительным реактивом является II. Быстрое определение $Na_2S_2O_4$ (III) и ронгалита $CH_2O \cdot NaHSO_2 \cdot 2H_2O$ (IV) основано на том, что при охлаждении и при комнатной т-ре III реагирует со спиртово-аммиачными р-рами I или II с немедленным образованием фиолетовой или оранжевой окраски, а IV реагирует медленно или вообще не вступает в р-цию. 1—2 капли насыщ. спирт. р-ра I или II смешивают с 1 каплей конц. NH_4OH и добавляют несколько *мг* исследуемого твердого в-ва. В присутствии III наблюдается сине-фиолетовая или оранжевая окраска. Для открытия IV одну каплю насыщ. спирт. р-ра II смешивают с каплей конц. NH_4OH и после добавления нескольких капель исследуемого р-ра нагревают ~ 1/2 мин. на голом пламени. В зависимости от кол-ва IV появляется оранжевая или розовая окраска. Чувствительность метода соответствует 3 γ IV, предел разбавления 1 : : 16 000. Присутствие IV можно также доказать открытием CH_2O видоизмененной р-цией с хромотроповой к-той (Eegriwe E., Z. analyt. Chem., 1937, 110, 22). В микротигле к нескольким крупинкам твердой пробы или сухому остатку от капли исследуемого р-ра добавляют приготовленный на холоду р-р или суспензию хромотроповой к-ты в конц. H_2SO_4 и нагревают на открытом пламени; в присутствии IV появляется фиолетовая окраска. Чувствительность метода соответствует 0,5 γ IV, предел разбавления 1 : 100 000. При открытии CH_2O в парах IV нагревают до 125°. Чувствительность метода соответствует 0,02 γ IV, разбавление 1 : 2 500 000. М. П.

7132. Спектрофотометрическое определение микрограммовых количеств серы в форме метиленового голубого. Ока, Мацуо (Spectrophotometric determination of microgram quantities of sulfur as methylene blue. Oka Yoshinaga, Matsuo Shigeki), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts. Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 1, 96—102 (англ.)

Изучен метод определения S, основанный на р-ции между H_2S и *п*-аминодиметиланилином, осуществляемой в присутствии $FeCl_3$ и ведущей к образованию метиленового голубого (I). В нейтр. р-ре наблюдаются две полосы поглощения с $\lambda_{макс}$ ~610 и 659 *мμ*. В присутствии HCl появляется третья полоса поглощения при ~735 *мμ*. Первая полоса поглощения обусловлена димерными, вторая — мономерными ионами I, третья — ассоциацией I с HCl. При 615 *мμ* наблюдается линейная зависимость между поглощением и концней I при содержании $S \leqslant 0{,}7$ *γ/мл*. Рекомендуется превращать H_2S в CdS и после получения I спектрофотометрировать, пользуясь р-ром I, 0,25 н. по HCl. Максим. погрешность ~2%. В. М.

7133. Метод определения общего содержания серы в почвах. Стейнбергс (A method for the determination of total sulphur in soils. Steinbergs A.), Analyst, 1955, **80**, № 951, 457—461 (англ.)

Простой и быстрый метод определения общего содержания S в почвах основан на сплавлении небольших кол-в образца почвы (0,5 *г*) с Na_2O_2 (1,4 *г*; при свежем реактиве рекомендуется употреблять 1,0 *г* Na_2O_2 и 0,4 *г* Na_2CO_3) и нефелометрич. определения $BaSO_4$ после удаления мешающих ионов. Сплавление ведут в течение 5—7 мин. при ~800°. Плав растворяют в 10 *мл* конц. HCl, р-р выпаривают, остаток растворяют в воде, прибавляют 10 *мл* конц. NH_4OH, центрифугируют, осадок промывают разб. NH_4OH, прозрачный р-р (+ промывные воды) выпаривают, к остатку добавляют 2 *мл* подкисленного р-ра глицерина (5 *мл* глицерина и 10 *мл* 10%-ной HCl разб. до 100 *мл*) и разбавляют до 25 *мл*; центрифугируют, осадок отфильтровывают, и прозрачный р-р (+ промывные воды) употребляют для определения SO_4^{2-}. К 1 *мл* суспензии $BaCl_2$ [23 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 4 *мл* р-ра K_2SO_4 (0,5435 *г/л*) и 46 *мл* воды; через 30 мин. 48 *мл* суспензии сифонируют, добавляют 4 *мл* р-ра K_2SO_4; через

45 мин. основную часть суспензии сифонируют, добавляют 4 *мл* р-ра K_2SO_4; через 1 час основную часть суспензии снова сифонируют и разбавляют до 50 *мл*] добавляют испытуемый р-р до 25 *мл*, встряхивают 30 сек. и через 60—90 мин. вводят смесь в 1-*см* кювету и производят измерения с фильтром Хильгера 4508. Для построения калибровочной кривой пользуются аликвотными порциями р-ра K_2SO_4 с добавкой 3,9 *г* NaCl и 3,7 *мл* подкисленного р-ра глицерина. Метод применим для анализа различных типов почв, содержащих 0,002—0,078% S. Б. Ш.

7134. Восстановление селенистой кислоты сульфатом гидразина. Объемное определение селена. Сусила (Reduction of selenious acid by hydrazine sulphate. Volumetric determination of selenium. Suseela B.), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 1, 13—15 (англ.)

Описанный ранее метод восстановления H_2SeO_3 при помощи $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (Lang R., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1925, **142**, 280; Newer methods of volumetric chemical analysis, p. 89 Chapman and Hall, London, 1938) модифицирован для повышения его точности и отказа от применения HCN. Содержание Se в р-ре H_2SeO_3 определяли иодометрически при помощи р-ра $Na_2S_2O_3$. Конц-ию р-ра $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ определяли иодатным методом. К аликвотной порции р-ра H_2SeO_3 прибавляли отмеренный избыток р-ра $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и необходимое кол-во конц. HCl до кислотности 2—3 н. Содержимое колбы нагревали с обратным холодильником ~15 мин. до выпадения черно-серого осадка металлич. Se. Р-р охлаждали до комнатной т-ры, осадок Se отфильтровывали через взвешенный тигель Гуча и промывали водой. Затем осадок обрабатывали абс. спиртом, эфиром и высушивали при 120—130° до постоянного веса. Фильтрат, содержащий непрореагировавшую соль гидразина, разбавляли до 500 *мл*. 100 *мл* р-ра титровали стандартным р-ром KJO_3 с CCl_4 или $CHCl_3$ в качестве индикатора; конечную точку определяли по исчезновению фиолетовой окраски органич. слоя. Расход KJO_3 соответствует кол-ву $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, прореагировавшего с H_2SeO_3. 1 *мл* 1 *М* KJO_3 эквивалентен 0,07896 *г* Se. Установлено, что восстановление H_2SeO_3 при помощи $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ не зависит от конц-ии к-ты (HCl); для большей скорости коагуляции металлич. Se общая кислотность р-ра должна соответствовать 2—3 н. Описаный метод применим для определения Se в широком интервале конц-ий. Б. Ш.

7135. Аппаратура для определения фтора в твердых, жидких или других телах, например, во фтористом кальции, фторосиликате натрия, сыром фосфате или технической фосфорной кислоте путем перегонки. Тидеман (Apparatur zur Bestimmung von Fluor in festen, flüssigen oder anderen Körpern, z. B. Calciumfluorid, Natriumsilicofluorid, Rohphosphat oder techn. Phosphorsäure durch Destillationen. Tiedemann E.), Z. analyt. Chem., 1955, **146**, № 6, 415—416 (нем.)

Описана цельностеклянная аппаратура с парообразователем; конец парообразователя доходит почти до дна дистилл. колбы с H_2SO_4 или H_3PO_4; т-ра жидкости 170—180°. Одновременная подача слабого тока воздуха способствует отгонке H_2SiF_6 и HF. Отгонка 100—125 *мл* жидкости продолжается 1—1,5 часа. При опытах с чистыми NaF или CaF_2 выделено 100% F. В. М.

7136. Экспрессный спектральный анализ на фтор. Смоляк И. И., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 2, 217

Определение F производилось визуально на спектрографе ИСП-22 косвенным методом по наиболее интенсивным и характерным полосам молекулярного спектра CaF⁻ 5291A (10), 5830A (5), 6064,4A (10), 6256,6A (4). Анализируемую пробу помещают в углубление нижнего угольного электрода диаметром и глубиной по 4 *мм*. Вдоль верхнего угольного электрода диам. 6 *мм*, и длиной 15 *мм* пропилен паз на глубину 4,5 *мм*, куда помещают Ca в виде кальцита; электрод устанавливают под углом 15° к горизонту вверх пазом. Источником возбуждения спектра служит дуга переменного тока (I = 16 а, U = 220 *в*). Поступление Ca в пламя дуги контролируется визуально по интенсивности зеленой системы CaO 5473 A. Для колич. оценки содержания F сжигают стандартные образцы, содержащие 0,001—30% F в виде флюорита. Над рудными телами можно фиксировать содержание F в делювии с 1% и выше. Н. Ч.

7137. О замене о-толидина тетраметилбензидином при определении хлора в воде. Кульберг Л. М., Борзова Л. Д., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 8, 920—921

Тетраметилбензидин $(CH_3)_2N—(C_6H_4)_2—N(CH_3)_2$ (I) дает в присутствии Cl_2 в р-ре оранжевое окрашивание. Методика определения Cl_2 в водопроводной воде с помощью I та же, что и с о-толидином (II). Оптич. плотность измеряют на фотометре ФМ при 470 *мμ* и L = = 30 *мм*. Результаты определения с помощью I и II совпадают. Н. Ч.

7138. Химический анализ титана и его сплавов. Пейн (The chemical analysis of titanium and its alloys. Payne S. T.), Light Metals, 1954, **17**, № 195, 195—196 (англ.)

Для определения Al навеску 1 *г* растворяют в 200 *мл* 20%-ной H_2SO_4 и 1 *мл* 40%-ной HF; прибавляют 5 *мл* разб. H_2O_2 (1 : 100) и выпаривают до выделения паров SO_3. К охлажденному р-ру (400 *мл*) прибавляют 300 *мл* 6%-ного р-ра купферона, фильтруют через воронку Бюхнера с фильтром ватман № 540, и осадок промывают 10%-ной H_2SO_4. К фильтрату прибавляют 20 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,42), выпаривают до выделения паров SO_3 и, прибавляя периодически HNO_3, упаривают до 10 *мл*. Al определяют в форме Al_2O_3 после двукратного осаждения. Остаток в тигле обрабатывают HF. Si определяют обычным весовым способом после удаления в форме H_2SiF_6. Н. С.

7139. Методы полярографического определения (Fe Cu, Pb, Cd и Zn) в комплексных свинцовых, цинковых и медных рудах и концентратах. Чернэтеску Р., Раля, Бурлаку, Фурникэ, Боц, Раду, Хим. ж. Акад. РНР, 1954, **3**, 9—24

Описанный ранее метод полярограф. определения (Cernătescu R. и др. Bul ştiinţ, Acad. R. P. Romîne Sec. techn. şi chim., 1952, **4**, № 1—2, 23; Cernătescu R. и др. Studii şi cercetări ştiinţ., 1952, **2**, № 1-4, 107) применен для определения Fe, Cu, Pb, Cd и Zn в рудах и концентратах. Большие кол-ва Hg и Fe мешают. В качестве фона берут 0,1—0,5 *М* р-р салицилово-кислого Na + CH_3COONa, в котором Fe, Cu, Pb, Cd и Zn и их соли переходят в форме комплексов в р-р и который дает возможность удалить Fe и Hg. В результате исследования 18 образцов сложных руд и концентратов разработано 2 варианта; первый вариант применяют: а) для сложных руд (СР), не содержащих Cd, при определении Cu, Pb, Zn и для Zn-концентратов (ЦК) при определении Cu, Pb, Cd и Zn; б) для Pb-концентратов (СК) при определении Fe, Cu, Pb, Zn, в) для Zn-агломератов (ЦА) при определении Fe, Cu, Cd, Pb, Zn. Второй вариант применяют для определения >4% Zn и Pb и <0,03% Cu, и Cd в СР, содержащих >16% Fe и в Cu-концентратах. Руды, растворимые в HNO_3, разлагают конц. HNO_3, нерастворимые—смесью 5 *мл* конц. H_2SO_4 + +7—8 *мл* конц. HNO_3. Полярографирование ведут методом добавок. Приведены аналитич. прописи всех вариантов. Н. М.

7140. Полярографические методы определения железа, меди, свинца, кадмия и цинка в полиметаллических рудах и концентратах свинца, цинка и меди. Чернэтеску, Раля, Бурлаку, Фурникэ, Боц, Раду (Metode de analiză polarografică a Fe, Cu, Pb, Cd şi Zn din minereuri complex şi concentrate plumboase, zincoase şi cuproase. Cernătescu R., Ralea Radu, Burlacu Gh., Furnică Mihai, Boţ Olimpia, Radu Maria), Bul. ştiinţ. Acad. R. P. Romine Sec. techn. şi chim., 1954, 6, 185—200 (рум.; резюме русс., франц.)
См. реф. 7139.

7141. Универсальный спектральный метод анализа железа и стали. Уэйсбергер, Пристера, Рис (Universal sprectrographic method for the analysis of iron and steel. Weisberger Sol, Pristera Frank, Reese Earle F.) Appl. Spectroscopy, 1955, 9, № 1, 19—22 (англ.)

Проба металла переводится в окисную форму, окисел смешивается с графитом, анализ производят с применением линий Fe в качестве внутреннего стандарта. Определяют Si, Mn, Ni, Cr, Co, Mo, Ti, Nb, V, Al, Cu, Ag, Pb и Sn. 1 *г* металла в виде стружки растворяют в 30—50 *мл* 5 н. HNO_3 при нагревании. Р-р выпаривают досуха. Осадок прокаливают 30 мин. в муфеле при 450°. При неполном разложении пробы производят обработку осадка сначала 30 *мл* конц. HCl, а затем двукратно 10 *мл* HNO_3. Fe_2O_3 смешивают с 2,86 *г* графита. Анализ смеси выполняют на диффракционном спектрографе с решеткой с 600 штрихами на 1 *мм*, снабженным 4-ступенчатым сектором. Применены электроды из спектрально чистого графита диам. 6 *мм*. Верхний электрод заточен на конус, нижний с углублением для пробы диам. 5 *мм*, глубиной 2,5 *мм*. Спектр возбуждается в дуге переменного тока. Время экспозиции 30 сек., без предварительного обжига, дуговой промежуток 2,5 *мм*, ширина щели 30 μ. Градуировочные графики построены по стандартным или синтетич. приготовленным образцам. Методика применима для анализа низколегированных сталей. Ц. Ф.

7142. Определение никеля, марганца, кобальта и железа в тугоплавких сплавах с применением ионообменного разделения. Хейг, Мачковске, Брайт (Determination of nickel, manganese, cobalt, and iron in high-temperature alloys, using anion-exchange separations. Hague John L., Maczkowske Edwin E., Bright Harry A.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, 53, № 6, 353—359 (англ.)

Навеску сплава (S-816) растворяют в царской водке и выделяют Nb, Ta, W и Si выпариванием с HCl; Cu и Mo осаждают H_2S и р-р фильтруют. Фильтрат выпаривают несколько раз с HCl и H_2O_2 и р-р хлоридов переносят в ионообменную колонку (диам. 2,5 *см*, длиной 30 *см*, со слоем до 20—23 *см* смолы дауэкс-1, с 8 или 10%-ным содержанием поперечных связей, 200—400 меш.). Ni, Mn и Cr сорбируют в 1-й фракции при вымывании 9 н. HCl; Co во 2-й — при промывании 4 н. HCl и Fe в 3-й — при вымывании 1 н. HCl. Co определяют методом электролиза из р-ра, содержащего NH_4Cl и $NH_2OH \cdot HCl$; остальные металлы определяют обычными методами. Анализ продолжается несколько дней; метод рекомендуют для контрольных испытаний. Приведены подробные прописи определения Ni, Mn, Co и Fe. Н. С.

7143. Определение меди, кадмия, никеля, свинца и цинка в металлической сурьме и сурьмяных сплавах, а также в олове и оловянных сплавах полярографическим методом. Арефьева Т. В., Пац Р. Г, Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 353—357

Для полярографич. определения Cu, Cd, Ni, Pb и Zn в сплавах, содержащих и не содержащих Co, из одной навески, последнюю обрабатывают царской водкой и при прибавлении Br_2 и HBr и повторном выпаривании удаляют Sn и Sb; затем р-р выпаривают досуха. Для проб, не содержащих Co, остаток растворяют в HCl, р-р нейтрализуют NH_4OH, прибавляют избыток последнего и полярографически определяют Cu, Cd, Zn и Ni. При наличии Co остаток растворяют в смеси 3 *мл* HCl (1 : 2), 7 *мл* воды и 5 *мл* CH_3COOH, нагревают до 80° и приливают 0,5 *мл* 3%-ного р-ра α-нитрозо-β-нафтола. Р-р нагревают 1 час при 80° на водяной бане, осадок отфильтровывают и в нем, после сплавления с $H_2C_2O_4$, растворения в царской водке и нейтр-ции NH_4OH полярографически определяют Co. Фильтрат упаривают, удаляют с обработкой HNO_3 и полярографически определяют Cu, Cd, Zn и Ni. Остаток после удаления Sb и Sn растворяют в HCl (1 : 1), р-р разбавляют, прибавляют 0,2—0,3 *г* Fe, восстановленного H_2, фильтруют и определяют Pb полярографически. Потенциалы восстановления на фоне аммиачного р-ра NH_4Cl (насыщ. к. э.); для Cu — 0,40 *в*; Cd — 0,72 *в*; Ni — 1,00 *в*; Zn — 1,24 *в*; на фоне 3 н. HCl Pb — 0,44 *в*. Б. Б.

7144. Полярографическое определение меди, никеля, кобальта, марганца и хрома в титановых сплавах. Микула, Коделл (Polarographic determination of copper, nickel, cobalt, manganese, and chromium in titanium alloys. Mikula James J., Codell Maurice), Analyt. Chem., 1955, 27, № 5, 729—732 (англ.)

От 0,2 до 5% Ni, Co и Cu полярографически определяют из одной навески на фоне 0,5 *М* р-ра пиридин — хлористый пиридиний при pH 5—5,5 и напряжении от 0,0 до —1,3 *в*; $E_{1/2}$ для Cu, Ni и Co соответственно равны —0,25, —0,78 и —1,06 *в*. Основную часть Ti отделяют гидролизом при выпаривании почти досуха р-ра образца в разб. HF в присутствии $HClO_4$. Растворение и выпаривание производят в стеклянной посуде, так как незначительные кол-ва Pt, переходящие в р-р, вызывают в дальнейшем каталитич. увеличение перенапряжения H. Оставшийся Ti осаждают пиридином; Cr — р-ром $BaCl_2$. Другие элементы определению Co, Ni и Cu не мешают. Максимум Co подавляют введением 0,05% желатины. 1—10% Mn определяют из отдельной навески на фоне р-ра BaF_2 при pH ~6,6; $E_{1/2}$ составляет —1,54 *в*. Ti осаждается при нейтр-ции р-ра в HF р-ром $BaCO_3$. Соосаждение Mn предотвращается охлаждением. Co и Ni в кол-вах, превосходящих содержание Mn соответственно в 2 и 3 раза, и Cu в кол-ве 25% от Mn мешают. 0,05—20% Cr окисляют $(NH_4)_2S_2O_8$ и Na_2O_2 до Cr (6+) и определяют в 4 н. NaOH, содержащем 0,05% желатины; $E_{1/2}$ равен 1,1 *в*. Мешающий определению Ti осаждается при кипячении слабокислого р-ра и нейтрции; колич. осаждению способствует добавление небольшого кол-ва Fe. Mn (7+), в присутствии которого результаты определения Cr завышены, восстанавливают HCl и осаждают NH_4OH при кипячении с NH_4Br. Для всех определений рекомендуется употреблять навеску 0,1 *г*. Л. Х.

7145. Количественный спектральный анализ цементного сырья и клинкера. Массильон Т. К., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 98—100

Определения Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO и TiO_2 в цементе производились на спектрографе ИСП-22 в дуге переменного тока. На нижний движущийся электрод в виде медной пластинки намазывают тонким слоем смоченный C_2H_5OH порошок пробы. Верхний электрод — медный пруток диам. ~10 *мм* заточен на конус. В качестве эталонов применяют три образца цемента, проанализированного химически. Средняя ошибка анализа ±0,5% (абсолютных). При анализе нефелинового шлама и клинкера на сумму щелочей применяют для сырья

искровой разряд, для клинкера — дуговой. Расхождение между параллельными анализами не превышает ±0,2% (абсолютных). Т. Г.

7146. Количественный спектрографический анализ сырьевых смесей и продукции цементных заводов. Кельцева З. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 100—101

Анализ клинкера на содержание CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, MnO и Na_2O проводится по методу трех эталонов в дуге переменного тока. Электроды медные, дуговой промежуток 2 *мм*, сила тока 7*а*. Аналитич. линии: Ca 3158,9 — Cu 3142,4; Si 2881,6 — Cu 2882,9; Al 3082,2—Cu 3073,8; Fe 3075,8—Cu 3073,8; Mg 2779,8—Cu 2768,9. Mn 2801,1 — Cu 2882,9; Na 3302,6 — Cu 3142,4A. Определение MgO в шламе магнезиального портланд-цемента проводится в конденсированной искре при емк. 0,01 *мкф*, индуктивности 0,05 *мгн*, силе тока 1,6—1,8 *а* вспомогательный промежуток 3 *мм*, аналитич. промежуток 2 *мм*, электроды угольные или медные. Пробу закрепляют на электродах смачиванием глицерином или спиртовым р-ром клеола. Аналитич. линии: Mg 2802,7—Ca 3158,9 и Mg 2779,8 — Cu 2768,9 A. В. Б.

7147. Спектральный анализ шлаков. Буянов Н. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 89—93

Обзор методов анализа металлургич. шлаков. Рассмотрены следующие способы анализа: 1) просыпание порошка в дуговой промежуток, 2) метод спектральных энергий Славина, 3) анализ расплавленного шлака, 4) анализ шлака с переводом пробы в р-р, 5) брикетирование, 6) анализ шлака при помощи трубочки, 7) метод движущегося нижнего электрода. Библ. 30 назв. Т. Г.

7148. Спектрохимические методы анализа мартеновских шлаков на все основные компоненты. Никитина О. И., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 94—95

При анализе шлаков из брикетов (I) и из р-ров (II) ослабляется влияние минералогич. состава проб. Условия анализа: генератор ИГ-2, сила тока 1 *а*, емк. 0,006 *мкф*, индуктивность 0,55 *мгн*, искровой промежуток 2 *мм*; предварительный обжиг 2 мин., верхний графитовый электрод заточен на конус. Для I смесь из 0,1 *г* шлака, 0,3 *г* TiO_2 или 0,1 *г* CrO_3 и 2 *г* графита брикетируется при давл. 3000 $кгсм^{-2}$; диам. брикета 12 *мм*. Ошибка анализа 3—5%. По II 0,25 *г* пробы смешивается с плавнем (2 ч. Na_2CO_3 + 3 ч. $Na_2B_4O_7$) в отношении 1 : 5 и спекается в муфельной печи при 1000° в течение 2 мин.; сплав растворяют при нагревании в 75 *мл* HCl (к-ты) (1 : 3) и доводят объем водой до 250 *мл*. Нижний электрод — угольный стержень, заточенный на плоскость и обожженный 3 мин. при 950°, пропитывается р-ром пробы. Время предварительного обжига 2 мин. Воспроизводимость анализа в пределах 3—6%. Пределы определяемых конц-ий (в %): CaO 17—58, SiO_2 6—25, Mn 2—25, FeO 6—30, Al_2O_3 2—13, MgO 2—12. Аналитич. пары линий по I: Ca 3158,87 — Ti 3194,76 или Cr 3147,23; Si 2881,6 — Ti 2956,13; Si 2516,12 — Cr 2571,74; Mn 2939,31 — Ti 2938,7 или Cr 2935,14; Fe 2755,74 — Ti 2764 8 или Cr 2756,30; Al 3092,71—Ti 3101,52 или Cr 3034,19; Mg 2852,12 — Ti 2948,26; Mg 2798,02 — Ti 2810,30; Mg 2790,78 — Cr 2789,30 A. Аналитич. пары по II: Ca 3158,87 — Cr 3147,23 или V 3136,52; Si 2881,6 — V 2990,94 или 2870,0; Si 2516,12—Cr 2571,74; Fe 2755,74—Cr 2756,3 или V 2777,73; Mn 2939,31 — Cr 2935, 14 или V 2938,25; Mg 2790,78 — Cr 2789,30 или V 2781,45; Al 3092,71— Cr 3034,19 или V 3073,82 A. Т. Г.

7149. Спектральный количественный анализ магнезита и магнезитовых огнеупоров. Педан Г. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 102—103

Для определения SiO_2, Al_2O_3, CaO и Fe_2O_3 в предварительно прокаленных в течение 1 часа при 1100° пробах, применен разряд дуги переменного тока. Верхний электрод из графита, нижний — движущаяся медная пластинка с нанесенной тонким слоем пробой. Сила тока 14 *а*, дуговой промежуток 1,5 *мм*, скорость нижнего электрода 3 $см/мин^{-1}$. Съемка спектров на спектрографе ИСП-22 с трехлинзовым конденсором и с шириной щели 0,04 *мм*. Перед щелью помещают ослабитель. Фотопластинки — спектральные, тип 1, время экспозиции 90 сек. Пределы определяемых конц-ий и аналитич. пары линий: 0,1—5% Fe 2973,13 — Mg 2938,54; Fe 2501, 127—Cu 2492,15; 0,1—5% Si 2881,58—Mg 2938, 54; Si 2514,33 — Cu 2492,15; 2—5% Si 2435,16 — Cu 2441,64; 1,5—5% Ca 3158,87 — Cu 3142,44; 1—2,5% Ca 3158,87 — Cu 3146,82; 0,1—1,5% Ca 3179,38 — фон; 0,1—2% Al 3961,53 — Cu 4022,7 A. Средняя ошибка анализов: для SiO_2±3,64%, Fe_2O_3±4,5%. CaO±5,5%, Al_2O_3 ± 4,4%. Т. Г.

7150. Спектральный анализ магнезита и подин основных мартеновских печей. Ощенко А. Е., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 104—106

Пробу (0,2) *г*, размельченную до пудры, растворяют в слабой HCl. К р-ру добавляют 5 *мл* р-ра K_2CrO_4 (внутренний стандарт), содержащего 0,08 *г* соли на 1 *мл* воды и добавляют воду до 100 *мл*. Эталоны готовят аналогично с содержанием 55, 60, 70, 80 и 100% MgO. Анализ проводится на спектрографе ИСП-22 методом фотометрич. интерполирования. Возбуждение спектра искровое по сложной схеме, при емкости 0,01 *мкф*, индуктивности 0,15 *мгн*, силе тока 2 *а* и вспомогательном промежутке 3,5 *мм*. Электроды угольные плоские. Нижний электрод с сквозным отверстием *d*=1 *мм* соединен с U-образной трубкой, в которую наливают исследуемые пробы. Искровой промежуток — 2,5 *мм*, обискривание — 2 мин., время экспозиции — 2 мин. Аналитич. линии: Mg 2776, 7 — Cr 2785,7 A. Продолжительность анализа 35—40 мин. Ошибка ±1,0% абс. В. Б.

7151. Определение жесткости воды. —(Testing hardness of water.—), Text. Manufacturer, 1955, **81**, № 962, 97 (англ.)

Описана портативная установка для определения жесткости воды после ее умягчения. Способ основан на образовании стойкой пены с титрованным мыльным р-ром. Щелочность определяют титрованием 0,02 н. H_2SO_4 с фенолфталеином и метиловым оранжевым. Н. В.

7152. Определение жесткости воды при помощи трилона Б. Митягина О. В., Терентьева В. Д., Гигиена и санитария, 1955, № 1, 42—44

Указывается на хорошую сходимость результатов определения жесткости воды трилоном Б и весовым методом. Цветность анализируемой воды до 120°, а также мутность до 1 *г/л* не мешает определению. Трилон Б с успехом может быть использован в экспедиционных условиях, а также при санитарном анализе воды. О. М.

7153. Новые способы анализа воды. Вельгартицкий (Nove zpusoby rozboru vody. Velhartický Jaroslav), Voda, 1954, **34**, № 1, 31 (чеш.)

Рассматриваются методы анализа воды, описанные в книге Naumann C. W.: Neue Wege der Wasseranalyse (Лейпциг, 1952). Н. Т.

7154. К определению воды ацетиленовым методом. Минчевский, Тромщинский (W sprawie ozbacznania wody metodą acetylenową. Minczewski J., Tromszczyński J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 3, 147—149 (польск.; резюме русс., англ.)

Проверена модификация описанного ранее ацетиленового метода определения воды (Winogradow L., Przem. chem., 1952, (31) 8, 569). Установлено, что метод пригоден лишь для некоторых материалов и что его приме-

нимость должна быть проверена в каждом конкретном случае. Для C_2H_5OH и $(CH_3)_2CO$ метод неприменим. Коэфф. пересчета объема C_2H_2 на вес воды должен проверяться для каждой партии CaC_2, а также периодически для данной партии, так как он меняется во времени. Т. А.

7155. Метод определения влажности по гидростатическому взвешиванию. Куриленко О. Д., Яковкина Е. А., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 109—111

Относительная влажность гидрофильного в-ва $W = 100\ (1 - S_2/S_1)$, где S_2 — гидростатич. вес 1 *г* влажного в-ва, определяемый непосредственным взвешиванием, S_1 — гидростатич. вес абсолютно сухого в-ва (величина постоянная; для 1 *г* крахмала $S_1 = 0{,}39$). Приведенная ф-ла проверена на 12 образцах крахмала; результаты удовлетворительно совпадают с полученными методом высушивания в вакууме. Н. С.

7156. Определение газов в стали: кислород II. Артеро-Сотерас Análisis de gases en acero: oxigeno. (II). Artero Soteras Clemente], Inform. quim. analit., 1955, 9, № 2, 53—62 (исп.)

Обзор. Начало см. РЖХим, 1955, 18932. Б. А.

7157. Спектрографический анализ нефтепродуктов и родственных им материалов. Джент, Миллер, Поматти (Spectrographic analysis of petroleum products and related materials. Gent L. L., Miller C. P., Pomatti R. C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 1, 15—17 (англ.)

Предварительно готовится смесь из графитового порошка и р-ра $Cu(NO_3)_2$ так, чтобы в 1 *г* сухой смеси содержалось 75 *мг* CuO (внутренний стандарт). Смесь перемешивают, сушат при 99° и обжигают 15 мин. при 538°. 1 *г* смеси отвешивают в фарфоровый тигель и добавляют 0,1—0,6 *г* исследуемого нефтепродукта или эталона. Для эталонов берется нефтепродукт с известным содержанием примесей. Тигли медленно нагревают, а затем нефтепродукты сжигают полностью. Полученные сухие смеси тщательно перемешивают и вносят в углубления графитовых электродов. Источник возбуждения спектра — дуга постоянного тока. Сила тока 10 *а*, дуговой промежуток 3 *мм*. Электрод с пробой служит анодом. Спектрограф с диффракционной решеткой. Работа ведется в 1-м порядке. Ширина щели 0,05 *мм*. Излучение ослабляется фильтром с 10 и 50%-ным пропусканием. Графики строят в координатах: $\lg I_{an}/I_{cp}$ — $\lg$ *мг* примеси на 1 *г* смеси. Аналитич. линии Mg 2779,8, Zn 2800,9 и 3345,0; Ba 2335,3 и 2347,6; Sn 2429,5, Pb 2832,2 и 2663,2; P 2535,7 и 2553,3; Ca 3158,9; Na 3302,3 A; линия сравнения Cu 3108,6 A. Средняя ошибка анализа $\pm$ 10%. Этот же метод применяется для анализа смазок и осадков, образующихся на машинах. В. Б.

7158 П. Метод быстрого приблизительного определения концентрации хлоридов в жидкостях. Дивайн (Method of and means for the rapid approximate quantitative estimation of chloride concentration in liquids. Devine John B.). Англ. пат. 690290, 15.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 4, 2166 (англ.)]

Индикаторную бумажку (ИБ) погружают в испытуемый р-р и фиксируют момент обесцвечивания ИБ. ИБ готовят из любой гигроскопич. бумаги, пропитываемой р-ром Ag_2CrO_4 (смешивают 400 *мл* 5%-ного р-ра $AgNO_3$ и 200 *мл* 10%-ного р-ра K_2CrO_4; осадок Ag_2CrO_4 растворяют добавлением 40 *мл* 0,88%-ного р-ра NH_4OH, разбавленного 360 *мл* воды). ИБ высушивают пропускной бумагой, смачивают 3%-ной CH_3COOH (осаждается Ag_2CrO_4), промывают 2 порциями воды. ИБ стандартизуют, погружая ее в 0,03%-ный р-р NaCl (обесцвечивание должно произойти через 5—6 сек.). Интервал времени регулируют добавлением воды или смеси $AgNO_3$-K_2CrO_4. В. М.

См. также: Спектральный анализ 3144Бх; 3145Бх. Технич. анализы 11892. Др. вопр. 9658; 2599Бх, 3100Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

7159. Номограмма для микроанализа. Ито, Такахаси (微量元素分析用計算圖表に就いて. 伊東保二, 高橋禮子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 4, 325—328 (япон.; резюме англ.)

Построены номограммы, одна из которых служит для определения процентного содержания C и H при микроанализе на основании веса образца и привеса поглотительных трубок, а другая для вычисления кол-ва N при микрометоде Дюма. Обсуждены погрешности, связанные с употреблением этих методов.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 15, 8695; K. Kitsuta.

7160. Анализ фторсодержащих органических соединений. Белчер (Analyse des composés organiques contenant du fluor. Belcher R.), Chim. analyt., 1954, **36**, № 3, 65—67 (франц.)

При определении C и H для поглощения фтора применяется NaF, нагретый до 270°. Полное сожжение фторуглеродов достигается при т-ре зоны сожжения 900°. Для определения следов H (~0,2%) в фторуглеродах навеску 200 *мг* разлагают в Pt-трубке при 1300°, HF поглощают водой и определяют ацидиметрически с погрешностью 0,005%. Метод применим для всех типов фторсодержащих соединений при >25 *мг* F. Последний определяют в виде PbFCl; при <25 *мг* F — титрованием $Th(NO_3)_4$. Разложение с металлич. K или Na в присутствии твердой CO_2 с последующим прибавлением воды применимо для определения J титрованием в форме JO_3^- по Лейперту, Br — окислением Br^- в BrO_3^- — гипохлоритом по Термейлену и Cl — титрованием Cl^- р-ром $HgOHg(CN)_2$. Все четыре галоида можно определить из одной навески. Присутствие Cl, Br и J не мешает определению F. Н. Г.

7161. Определение азота по Дюма в децимиллиграммовых навесках. Кук, Альтьери (Dumas nitrogen determination with decimilligram samples. Kuck J. A., Altieri Particia L.), Mikrochim. acta, 1954, № 1, 17—24 (англ.; резюме нем. франц.)

При определении N с навесками 0,1—0,4 *мг* пользуются весами Гарнера с утолщенной кварцевой нитью, на которых можно взвесить Pt-лодочку весом 0,4 *г* с погрешностью $\pm$ 0,74 γ. Применяют азотометр емк. ~0,2 *мл* с длиной градуированной части 200 *мм*, внутренним диам. 0,9 *мм* и ценой деления 1 *мл*. Погрешность отсчета 0,1 *мл*. Градуированная часть термостатирована водяной рубашкой. Ввод газа видоизменен и имеет диам. 0,5 *мм*. Трубка для сожжения имеет обычные размеры. Применяют 2 наполнения: а) постоянное — 2 *мм* прокаленного асбеста, 130 *мм* CuO (20—30 меш), 1 *мм* асбеста, 80 *мм* сетки из чистой Cu, восстановленной C_2H_5OH, 1 *мм* асбеста, 60 *мм* CuO (20—30 меш), 1 *мм* асбеста; б) сменяемое — 50 *мм* CuO (20—30 меш), лодочка с навеской, 20 *мм* тонкой CuO (30—100 меш) и 60 *мм* обычной. Т-ра длинной печи 800°, подвижной 880°. CO_2 получают из чистого кальцита в сдвоенном аппарате Киппа. Поправка на контрольный опыт постоянна, равна $8 \cdot 10^{-3}$ *мл* на каждые 100 *мл* Co_2. Приведены чертежи аппаратуры и данные анализа трех в-в. Э. Г.

7162. Определение нитратного азота микрометодом Кьельдаля. Бейкер (The micro Kjeldahl

determination of nitro nitrogen. Baker P. R. W.), Analyst, 1955, 80, № 951, 481—482 (англ.)

Установлено, что при определении N в органич. соединениях, требующих предварительного восстановления, хорошие результаты получают при добавлении 50 *мг* тиосалициловой к-ты или глюкозы. В отсутствие агентов восстановления результаты определения занижены на 8—47%; при применении тиосалициловой к-ты или глюкозы расхождение с теоретич. значением составляет от —1,4 до +0,9%. Для соединений, содержащих N—N связи глюкоза дает несколько лучшие результаты. Сожжение вели с HgO и H_2SO_4 в течение ~45 мин. при 420—440°. Для соединений, содержащих группу $C-C_6H_4-NO_2$ (*n*), а также окислов и N-окисей, восстановление необязательно (диметилглиоксим является исключением). Для соединений, содержащих >25% N, результаты несколько занижены. Б. Ш.

7163. Быстрый метод одновременного определения аммиака и двуокиси углерода, выделенных из аминокислот при обработке нингидрином. Линко (A rapid method for simultaneous determination of ammonia and carbon dioxide evolved by ninhydrin from amino acids. Linko Pekka), Suomen kem., 1955, 28, № 1, 96—99 (англ.)

Анализируемое в-во (1—10 *мг*) растворяют в реакционной колбе модифицированного аппарата Ван-Слайка (снабженной у пробки крючком) в 5 *мл* воды, свободной от CO_2, прибавляют ~100 *мг* цитратной буферной смеси и 100 *мг* нингидрина. Через вторую колбу пропускают 250 *мл* воздуха, свободного от CO_2, приливают 2 *мл* 0,125 н. $Ba(OH)_2$, аппарат эвакуируют, встряхивают и помещают в кипящую воду. Через 20 мин. вторую колбу помещают в лед (CO_2 перегоняется из первой во вторую колбу), через 2 мин. аппарат охлаждают и CO_2 титруют 0,04 н. HCl. В первую колбу приливают 6 капель 30%-ной H_2O_2, смесь помещают на 3 мин. в кипящую воду, встряхивают и определяют NH_3 в аппарате Парнеса — Вагнера. При анализе серина выделено 99,2% NH_3 и 98,6% CO_2 от теоретич. кол-ва. Н. С.

7164. Прямое определение кислорода в органических веществах. Модификация метода Шютце. Ойта, Конуэй (Direct determination of oxygen in organic substances modified Schütze method. Oita I. J., Conway H. S.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 3, 600—602 (англ.)

При определении O по Шютце (Schütze M., Z. analyt. Chem., 1939, 118, 241) слой угля, нагретый до 1120°, заменен слоем платинированного угля, содержащего 50% Pt и нагретого до 900°. При этом достигается незначительное образование кислородсодержащих соединений при р-ции между углем и кварцем, ничтожные значения контрольных опытов (<0,007 *мг* O), удлинение срока службы кварцевой трубки и становится возможным применение обычных электропечей. При анализе серусодержащих в-в после слоя платинированного угля помещают слой Cu, нагретой до 900°. Величина навесок составляет 8—80 *мг* в зависимости от содержания O (1—10%). Приведены схема аппаратуры и результаты анализов 7 в-в. Э. Г.

7165. Объемное определение серы в органических соединениях. Притани, Танака (有機化合物中の硫黄の容量分析法. 入谷信彦, 田中善正), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac Soc., Japan, 1954, 74, № 3, 217—219 (япон.; резюме англ.)

Навеску 20—25 *мг* (3—8 *мг* S) анализируемого образца нагревают в запаянной пробирке с дымящей HNO_3 и титруют полученную H_2SO_4 0,05 н. р-ром $BaCl_2$ в присутствии внутреннего индикатора родизоната Na. Избыток HNO_3 может привести к погрешности, поэтому содержимое запаянной пробирки переносят в чашку для выпаривания, нагревают на паровой бане до полного удаления HNO_3 и нейтрализуют перед титрованием.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 13, 7487; K. Kitsuta.

7166. Аналитические методы с применением прибора для сожжения и диффузии. Улучшенный метод сожжения органических соединений в водном растворе. Кац, Эйбрахам, Бейкер (Analytical procedures using a combined combustion-diffusion vessel. Improved method for combustion of organic compounds in aqueous solution. Katz Joseph, Abraham Samuel, Baker Nome), Analyt. Chem., 1954, 26, № 9, 1503—1504 (англ.)

Прибор для мокрого сожжения растворимых в воде органич. соединений (ОС) представляет собой 50-*мл* конич. колбу, в центре дна которой припаян сосудик (С) для поглощения CO_2 диам. 12 *мм* и высотой 30 *мм*. ОС сжигают в присутствии персульфата и катализатора $AgNO_3$. В колбу для сожжения помещают 500—600 *мг* $K_2S_2O_8$ (следя за тем, чтобы он не попал в С), вносят исследуемый образец ОС (содержание углерода эквивалентно 10—80 *мг* $BaCO_3$) и разбавляют смесь до 5—15 *мл*. Вращением колбы добиваются частичного растворения $K_2S_2O_8$ и подкисляют смесь разб. H_2SO_4 для выделения CO_2; приливают 1 *мл* 4%-ного $AgNO_3$, вводят в С достаточное кол-во свободного от CO_2 стандартного р-ра NaOH и закрывают колбу резиновым колпачком. Откачивают через иглу для подкожного впрыскивания, проходящую через резиновый колпачок (для удаления растворенной CO_2 и уплотнения прибора во время сожжения). Колбу помещают на водяную баню (40—50°) и в течение 15—20 мин. повышают т-ру до ~70°; р-ция идет плавно при 70—75° и продолжается 30 мин. К концу этого периода р-р обесцвечивается (следует избегать слишком быстрого повышения т-ры и т-ры >75°). При нагревании на плитке (75°) р-ция идет медленнее и продолжается 1—1,5 часа. По охлаждении р-ра до ~20° снимают вакуум введением второй иглы для подкожного впрыскивания, открывают колбу и содержимое С количественно сифонируют в сосуд для титрования р-ра карбоната щел. металла. Описанным методом количественно (95—100%) сжигаются: глюкоза, фруктоза, инозит, глицерин, ацетат Na, лактат Li, бифталат K, янтарная, лимонная, бензойная и глутаминовая к-ты, этилацетоацетат, ацетальдегид, этиловый спирт, хлоргидраты гистидина и тимина. Аденин сжигается на 80%. Метод пригоден для сожжения ОС, меченных C^{14}. А. Г.

7167. Аналитические методы с применением прибора для сожжения и диффузии. Усовершенствованный метод изучения разложения меченных C^{14} лактата и ацетата. Кац, Эйбрахам, Чайков (Analytical procedures using a combined combustion-diffusion vessel. An improved method for the degradation of carbon-14 labeled lactate and acetate. Katz Joseph, Abraham S., Chaikoff I. L.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 1, 155—156 (англ.)

Для окисления и разложения лактата и ацетата, меченных C^{14}, видоизменен описанный ранее метод (Phares E. F., Arch. Biochem. and Biophys., 1951, 33, 173) и предложено пользоваться сосудом, (см. реф. 7166), состоящим из конич. колбы емк. 50 *мл*, снабженной центральным резервуаром для поглощения CO_2 и резиновым колпачком. Сосуд может быть использован также для разложения пропионата и бутирата. Б. Т.

7168. Применение реактивов Фолина — Дени в органическом химическом анализе. Ганчарчик (Zastosowanie odczynników Folin — Denisa w organicznej analizie chemicznej. Gańczarczyk

Jerzy), Wiadom. chem., 1955, 9, № 5, 288—293 (польск.)
Обзор. Библ. 24 назв. Г. М.

7169. Определение метильных групп в полиэтилене с помощью инфракрасной спектрографии. Борелло, Муеса (Determinazione dei gruppi metilici nel polietilene mediante spettrografia nell'infrarosso. Borello Enzo, Mussa Carlo), Gazz. chim. ital., 1954, 84, № 1, 152—156 (итал.)

Для определения групп CH_3 и двойных связей $RR'C=CH_2$ в полиэтилене сняты ИК-спектры. На основании изучения поглощения в образцах различной толщины (0,004—0,10 *см*) установлено, что поглощение D группы CH_2 в области 1080 $см^{-1}$ может быть оценено по ур-нию $D = 6{,}3 \pm 0{,}05$ $см^{-1}$. Поглощение в области 891 $см^{-1}$ за вычетом фона равно $D_{891} - D_f = 1{,}4x + 17y$, где $x = CH_3/C\%$, $y = RR'C=CH_2/C\%$. Изучая с помощью спектрографа с оптикой из KBr более длинноволновую область ИК-спектра, найдено, что $D_{595} - D_f = 0{,}15x$, $D_{560} - D_f = 0{,}28x$, $D_{543} - D_f = 0{,}26x$. Наилучшие результаты анализа получены при работе в области полосы поглощения 543 $см^{-1}$. Приведены определенные с помощью указанных ф-л значения x и y в 8 образцах полиэтилена; x изменялось в пределах 2,0—3,7%, y 0,033—0,441%; погрешность $\leqslant -9\%$ М. В.

7170. Иодометрическое определение некоторых типов соединений селенила. Фосс, Свенсен (Iodometric analysis of certain types of selenenyl compounds. Foss Olav, Svendsen Sven K.), Acta chem. scand., 1954, 8, № 8, 1351—1356 (англ.)

Около 0,2 ммоля в-ва типа ArSeX (где Ar — *о*-нитро и 2,4-динитробензол; X — Br, SCN, CH_3O, C_2H_5O, NH_2) растворяют в 4 *мл* этилацетата, добавляют 10 *мл* 96%-ного C_2H_5OH и 1 *мл* лед. CH_3COOH и, при перемешивании, 25 *мл* ~0,01 н. $Na_2S_2O_3$. Через 15 мин. добавляют 100 *мл* воды, 10 *мл* 0,2%-ного р-ра крахмала и оттитровывают избыток $Na_2S_2O_3$ 0,01 н. J_2. При титровании в контрольном опыте лед. CH_3COOH прибавляют после разбавления водой и титрование ведут немедленно. При ~ 50 *мг* в-ва средняя абс. погрешность 0,04 *мг*. В ходе анализа отмечены р-ции перегруппировки. Н. С.

7171. Количественный анализ ароматических углеводородов методом инфракрасной спектроскопии в области от 2 до 25 μ. Мартин, Джонстон, О'Нил (Quantitative analysis of aromatic hydrocarbons in the 2-to 25-micron infrared region. Martin James M., Jr, Johnston Robert W. B., O'Neal Milburn J., Jr), Analyt. Chem., 1954, 26, № 12, 1886—1889 (англ.)

Разработан метод анализа смеси ароматич. углеводородов (I) с т. кип. $< 165°$, предварительно разделенных на две фракции: с т. кип. 146° (фракция *1*) и 146—166° (фракция *2*). Перед анализом пробу разбавляют до оптич. плотности 0,2—0,6 циклогексаном, оптич. плотность которого служит контролем. Для анализа выбраны полосы поглощения бензола, толуола, 1,2-диметил-(II), 1,3-диметил-, 1,4-диметил,-этил- изопропилбензола (III) во фракции *1* соответственно при 14,84 (KBr); 13,73; 13,49; 13,03; 12,59 (NaCl); 17,95 (KBr); 13,17 (NaCl). Для II, III, *н*-пропил-(IV), 2-этил-1-метил-(V), 3-этил-1-метил-, 4-этил-1-метил-, 1,3,5-триметил-, 1,2,4-триметил- и *трет*-бутилбензола (VI) во фракции 2 соответственно выбраны полосы при 13,49; 13,17 (NaCl); 20,47 (KBr); 13,71; 12,80 (NaCl); 21,62 (KBr); 11,96; 12,41 (NaCl); 18,38 (KBr). При аналитическом λ данного компонента остальные в основном поглощают в небольшой степени, за исключением: поглощение *E* VI при 13,17 μ во фракции *2* составляет 81,0%, *E* III при 17,97 μ во фракции *1* составляет 36,9% и при 18,38 μ во фракции *2* 29,8%; *E* IV при 13,71 и 13.49 μ во фракции *2* составляет 35,2 и 34,5%, *E* V при 21,62 μ во фракции *2* составляет 29%. Эксперим. коэфф. поглощения *к* чистых компонент изменяются с конц-ней; для упрощения расчетов их приводят к полутеоретич. постоянной величине (Brattain R. R. и др., J. Appl. Phys., 1943, 14, 418). Вследствие этого решение системы линейных ур-ний для определения конц-ни данного компонента дает приближенную величину, которую уточняют введением поправки на зависимость *к* от конц-ии. Максим. квадратичная погрешность ± 0,45% для отдельных компонент. Н. Л.

7172. Разделение и определение уксусной и молочной кислот методом распределительной хроматографии на бумаге и применение указанного способа для силосов. Бирк, Бонди (Separation and determination of acetic and lactic acids by paper partition chromatography and its application to silages. Birk Yehudith, Bondi A.), Analyst, 1955, 80, № 951, 454—457 (англ.)

В качестве р-рителя применяют дважды перегнанный *н*-C_4H_9OH (т. кип. 116—118°), насыщ. равным объемом 1,5 н. NH_4OH. К 200 *г* свежего силоса прибавляют воду до 500 *мл* и несколько капель толуола. Через 10—20 час. р-р фильтруют и pH аликвотной части фильтрата добавлением 1,5 н. NH_4OH доводят до 8,0. Листы бумаги ватман № 1 (25 × 20 *см*) после промывания в течение 20 мин. в 2 порциях (по 300 *мл*) верхнего слоя р-рителя с добавкой 5% C_2H_5OH высушивают. Образцы стандартных и испытуемых р-ров (по 5 *мл*) помещают на расстоянии друг от друга 3,5 *см* и от нижнего края листа 3 *см*. 4 листа вносят в хроматографич. камеру, на дне которой находится верхний слой р-рителя (высота слоя 0,8 *см*) и стакан с равным объемом водн. слоя. 4 других листа выдерживают при 26—30° в течение 5—7 час. (для удаления NH_4-солей летучих жирных к-т). Затем помещают в камеру и хроматографируют восходящим способом (~10 час.). Листы вынимают из камеры (с интервалом в 5 мин.), высушивают при комнатной т-ре (10—15 мин.). После опрыскивания р-ром индикаторов (смесь 0,08%-ных р-ров метилового красного, бромтимолового синего (1 : 1), в формалине разб. C_2H_5OH (1 : 5) титруют 0,1 н. NaOH по pH-метру до pH 5,2) каждый лист вводят в цилиндр, на дне которого находится слой 3%-ного NH_4OH. Листы выдерживают в цилиндре несколько раз по 1—15 сек. с интервалами в 1 мин. Пятна к-т отмечают и площадь их измеряют. При помощи листов бумаги, помещенных сразу в камеру, определяют сумму молочной и уксусной к-т (и летучие жирные к-ты), при помощи листов бумаги, предварительно выдержанных для удаления NH_4-солей, только молочную к-ту. Между площадью пятен и содержанием к-т существует линейная зависимость. Б. Т.

7173. Разделение насыщенных жирных кислот с прямой цепью. Качественная хроматография на бумаге. Перилл (Separation of saturated straight chain fatty acids. Qualitative paper chromatography. Perilä Olavi), Acta chem. scand., 1955, 9, № 5, 864—865 (англ.)

Обзор и систематизация методов разделения насыщ. жирных к-т от HCOOH до $C_{59}H_{119}COOH$, основанная на ранее опубликованных работах. В. М.

7174 Колориметрическое определение малых количеств гидразобензола. Вечержа, Петранек (Kolorimetrické stanovení malých množství hydrazobenzenu. Večeřa Miroslav, Petránek Jaromír), Chem. listy, 1954, 48, № 9, 1351—1353 (чеш.)

Метод основан на бензидиновой перегруппировке гидразобензола (I) под влиянием спирт. р-ра HCl и колориметрич. определении продукта диазотирования и сочетании с N-α-нафтилэтилендиамином (II). Для построения калибровочной кривой 10 *мг* бензидина растворяют в HCl (1 : 10) до 200 *мл*. К аликвотной порции

10 *мл* добавляют 5 *мл* HCl (1 : 5), охлаждают и добавляют 5 *мл* 0,5%-ного р-ра $NaNO_2$. Через 5 мин. прибавляют 4 *мл* 2%-ного р-ра сульфаниловой к-ты и еще через 2 мин. добавляют 10 *мл* р-ра II (0,272 *г* дигидрохлорида II растворяют в 250 *мл* воды) и смесь разбавляют до 250 *мл*. Через 90 мин. колориметрируют в фотоколориметре Ланге с зеленым фильтром VG 2. Для определения I навеску берут с таким расчетом, чтобы конц-ия р-ра перед диазотированием составляла ~0,2 *мг* в 10 *мл*, прибавляют 20 *мл* C_2H_5OH и 10 *мл* конц. HCl, и оставляют на 90 мин. Далее ведут анализ, как описано выше. Ю. П.

7175. Применение периодатного метода при анализе глицерина. Хинтермайер (Verwendung der Perjodat-Methode in der Glycerin-Analyse. Hintermaier A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 1, 11—14 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Установлено, что наиболее быстрым и правильным методом определения глицерина является периодатный, выполняемый в двух вариантах: иодометрич. и ацидиметрическом. Молекулы ди-и триглицерина по ацидиметрич. методу не титруются. Наиболее точные результаты дает иодометрич. метод. М. П.

7176. К вопросу полярографического определения перекисей в углеводородах, мономере хлоропрена и диэтиловом эфире. Меншик (Příspěvek k polarografickému stanovení peroxydu v uhlovodících, monomeru chloroprenu a diethyletheru. Mensik P.), Chem. prumysl., 1955, 5, № 4, 165—176 (чеш.)

Перекиси определяют в углеводородах, мономере хлоропрена и диэтиловом эфире полярографически после их экстракции 0,1 *M* водн. р-ром LiCl. 25 *мл* пробы взбалтывают пятикратно с 0,1 *M* LiCl (по 5 *мл*, на протяжении 1 мин.), к водн. вытяжке прибавляют каплю р-ра метилового красного и определяют перекиси при помощи автоматич. регистрирующего полярографа. Кол-во перекисей вычисляют в условном перерасчете на H_2O_2. Н. Т.

7177. Новый метод определения перекиси. Аррениус (A new method for peroxide determination. Arrhenius Sven), Acta chem. scand., 1955, 9, № 4, 715—717 (англ.)

Новый колориметрич. метод определения гидроперекиси *трет*-бутила $(H_3C)_3C-OOH$ (I) и перекиси ди-*трет*-бутила $(H_3C)_3C-OO-C(CH_3)_2$ (II) основан на образовании зеленой окраски, переходящей через 20 час. через фиолетовую в синюю, при взаимодействии I и II с р-ром ванилина в 70%-ной H_2SO_4. К 1 *мл* (или менее) водн. р-ра I или II прибавляют 10 *мл* 10^{-2} *M* р-ра ванилина в 70%-ной H_2SO_4 (15,2 *мг* в 1 *л*), выдерживают в течение 20 час. на водяной бане при 37°, разбавляют 20 *мл* C_2H_5OH и измеряют светопоглощение ванилиновой сини в фотометре Клетт — Саммерсона при 600 *мμ* (светофильтр 60). При указанном разведении метод применим для конц-ий 10^{-3}—10^{-6} *M* (1—100 γ), которые являются оптимальными. В этой области светопоглощение составляет $(28{,}4+0{,}9)\cdot10^{-3}$ ед/моль. Содержание I и II вычисляют по калибровочной кривой, которая в указанной области конц-ий близка к прямой. При бо́льших чем 1 *мл* кол-вах исходного р-ра следует растворять ванилин в более конц. H_2SO_4 с таким расчетом, чтобы после смешения конц-ия ее была равна 70%. А. Г.

7178. Определение содержания трихлорэтана в дихлорэтане. Этлис В. С., Артюхина Л. М., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 8, 919—920

В присутствии щелочи трихлорэтан (I) легко отщепляет молекулу HCl, кол-во которого определяют обратным титрованием избытка щелочи. Вычисленная конц-ия I несколько завышена вследствие частичного расщепления дихлорэтана. Поправку определяют по калибровочной кривой, построенной в координатах: найденное содержание I — действительное содержание I. Точность метода ±2,5%. Н. Ч.

7179. Колориметрические реакции *n*-хлорбензил-*n*-хлорфенилсульфида и его сульфона. Хиггонс, Килби [Colorimetric reactions of *p*-chlorobenzyl *p*-chlorophenyl sulphide (Chlorbenside) and its sulphone. Higgons D. J., Kilbey D. W.], Chemistry and Industry, 1954, № 44, 1359—1360 (англ.)

Для определения *n*-хлорбензил-*n*-хлорфенилсульфида (I) и сульфона предложено 2 колориметрич. метода. При взаимодействии между I и р-ром CH_3ONa в бензольном р-ре развивается светлооранжевая окраска с пурпурным оттенком. К р-ру I в 2 *мл* C_6H_6 прибавляют 4 *мл* 10%-ного р-ра CH_3ONa в CH_3OH и фотометрируют через 30 мин. с фильтром Chance OG_1. Группа CH_2 в *n*-хлорбензил-*n*-хлорфенилсульфоне конденсируется с *м*-динитробензолом. К р-ру 0,1 *мг* анализируемого в-ва в 0,2 *мл* спирта прибавляют 0,2 *мл* 2%-ного спирт. р-ра *м*-динитробензола и 0,2 *мл* 2,5 н. KOH. После выдержки в течение 1 часа при 25°, в темноте, охлаждают, добавляют 5 *мл* спирта; далее анализ ведут по методу, разработанному для определения группы CH_2CO в экстрактах мочи (Callow N. H. и др., Biochem. J., 1938, **32**, 1312). Установлено, что I и продукты его окисления мешают колориметрич. определению ДДТ по методу Шехтера — Галлера. Б. Ш.

7180. Новая цветная реакция тиомочевины и тиосемикарбазида с пентацианидными комплексными солями железа и уточнение реакции Сато. Окума (オクマ) (ペンタシアノ鉄錯塩によるチオ尿素及びチオセミカルバヂドの一新呈色反應とSato反應の訂正. 大熊誠一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 3, 220—223 (япон.; резюме англ.)

Прибавление 1 капли 0,5%-ного р-ра $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ (I), $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ (II) или $Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$ к 1 капле водн. р-ра $CS(NH_2)_2$ (III) или $NH_2CSNHNH_2$ (IV) с последующим прибавлением 2 капель 0,5%-ного р-ра $NH_2OH\cdot HCl$ и 1 капли 1 н. NaOH вызывает изменение окраски р-ра из пурпурно-красной в пурпурную. Эта окраска специфична для III и IV. При помощи I открывают 40 γ III, а при помощи II 50 γ III. Объяснение р-ции Сато (Biochem Z. 1910, **23**, 45), по которой $K_4[Fe(CN)_6]$ реагирует с III в разб. р-ре CH_3COOH с изменением окраски в зеленую или синюю или в р-ре, содержащем Na_2CO_3, в красную или пурпурно-красную, ошибочно. Указанная окраска развивается за счет фотолиза с образованием $K_3[Fe(CN)_5H_2O]$, реагирующего с III с появлением синей или красной окраски.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, 7482; K. Kitsuta.

7181. Качественная идентификация некоторых О-метил производных D-фруктозы при помощи электрофореза на бумаге в присутствии боратного буферного раствора и опрыскивания раствором мочевины в соляной кислоте. Белл, Норткот (Qualitative differentiation between certain O-methyl derivatives of D-fructose using borate-paper electrophoresis and the urea-hydrochloric acid spray. Bell D. J., Northcote D. H.), Chemistry and Industry, 1954, № 43, 1328—1329 (англ.)

При разделении ряда О-метилпроизводных *D*-фруктозы электрофорезом на бумаге в присутствии боратного буферного р-ра (Consden R., Stanier W. M., Nature, 1952, **170**, 1069) и опрыскивании р-ром $CO(NH_2)_2$ в HCl (Dedonder R., Bull. Soc. Chim. biol., 1952, **34**, 144) установлено, что пятна фруктозы, сахарозы и метил-β-D-фруктопиранозида имеют отчетливо коричневатый оттенок, в то время как в отсутствие боратного буферного р-ра они имеют серовато-зеленую окраску. Предположено, что молекулы фруктозы, образующиеся при опрыски-

вании указанным реактивом, фиксируются за счет взаимодействия с боратом по месту ОН-групп 4 и 5. Предположено образование высокоионизированных комплексов из 2 молекул α,β-*цис* -диола и 1 радикала бората. 1-О-метил- и 3-О-метил-D-фруктозы перемещаются быстрее других сахаров, дают пятна, сходные по окраске с пятнами производных пиранозы, и, повидимому, образуют комплексы, в состав которых входит >1 радикала бората. По различию в скорости перемещения и окраске пятен идентифицированы 1-О-метил-, 3-О-метил-, 3,4-ди-О-метил-, 4,5-ди-О-метил-, 1,4,6-три-О-метил-, 1,4,5-три-О-метил-, 3,4,6-три-О-метилпроизводные D-фруктозы и метил-β-D-фруктопиранозид. Т. Л.

7182. Электрометрическое титрование адипината гексаметилендиаммония. Збролли, Фелични (Titolazioni elettrometriche di adipato di esametilendiammonio. Sbrolli Walter, Felici Marcello), Ann. chimica, 1955, **45**, № 6—7—8, 477—482 (итал.)

Сравнительное изучение потенциометрич., амперометрич. и кондуктометрич. методов определения адипата гексаметилендиаммония (I) показало, что первые два сложны и не дают достаточной точности. Наилучшим методом определения I является кондуктометрич. титрование диамина 0,1 н. HCl или адипиновой к-ты 0,1 н. NaOH. Можно последовательно титровать диамин и к-ту в одной и той же пробе, причем получаются хорошо сходящиеся результаты для I. Погрешность ≤0,3% (относительных). Б. А.

7183. Содержание фурфурола в дыме папирос и его определение. Райс (Furfural content of cigarette smoke and its determination. Rice Eugen W.), Proc. Soc. Exptl Biol. and. Med., 1954, **87**, № 3, 533—535 (англ.)

Папиросы нормальной длины (5 шт.) выкуривают по правилам стандартной техники курения и улавливания дыма (Bradford J. A. и др., Industr. and Engng. Chem., 1936, **28**, 836). Для улавливания фурфурола (I) в приемник и 2 барботера помещают соответственно 5 *мл*, 3 *мл* и 3 *мл* ксилола (II) и через поглотительную систему с интервалами в 1 мин. пропускают дым (в течение 2 сек. объем каждой порции дыма 35 *мл*) до тех пор, пока не сгорит 47 *мм* папиросы. Через 20 мин. содержимое барботеров смывают II в приемник, откуда жидкость переводят в колбу и разбавляют II до 25 *мл*. Окрашенные в-ва экстрагируют разб. HCl (прибавляют 1 *мл* 13%-ной HCl и встряхивают в течение 1 мин.). 10 *мл* органич. слоя переводят в центрифужную пробирку, центрифугируют, р-р декантируют и перемешивают с небольшим кол-вом безводн. CH_3COONa для удаления следов влаги и минер. к-ты. 8 *мл* полученного р-ра вносят в цельностеклянный перегонный аппарат емк. 25 *мл* и отгоняют почти досуха, собирая дистиллат в мерной колбе емк. 10 *мл*. По охлаждении перегонной колбы до комнатной т-ры в нее вводят 1 *мл* II и повторяют отгонку почти досуха для удаления следов I. Описанную операцию повторяют еще раз, разбавляют дистиллат II до 10 *мл* с помощью II. В полученном бесцветном дистиллате определяют I фотометрически с *n*-броманилином по методу Райса (Analyt. Chem., 1951, **23**, 1501). При вычислении содержания I учитывают, что коэфф. распределения I между II и 13%-ной HCl составляет 0,39. При определении I по описанному методу в р-ре, содержащем известные кол-ва I, выход I 96—98%. Конц-ия I в р-ре постоянна и не изменяется в течение нескольких недель. Содержание I в непрофильтрованном дыме нормальных папирос, изготовленных из 8 различных партий табака, колеблется в пределах от 0,026 до 0,19 *мг/л*. А. Г.

7184. Новый метод определения глиоксаля. Бекке, Гросс (Eine neue Bestimmungsmethode für Glyoxal. Becke F., Gross O.), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 1, 9—12 (нем.)

Навеска испытуемой пробы зависит от ожидаемого содержания глиоксаля (I): при ~10% I в р-ре навеска составляет 5—10 *г*; при ~30% I 2—3 *г*; при ~50% I 1—2 *г*. Навеску разбавляют водой до 250 *мл*; в 50 *мл* полученного р-ра нейтрализуют присутствующие к-ты 0,5 н. или 0,1 н. NaOH по тимоловому синему. Затем добавляют 25 *мл* 0,5 н. р-ра циклогексиламина (II); через 10—15 мин. белый осадок шиффова основания отфильтровывают и промывают водой до нейтр. р-ции фильтрата. В фильтрате определяют непрореагировавший II титрованием 0,1 н. HCl до перехода окраски р-ра из голубой в желтую. Содержание I (в %) вычисляют по ф-ле: $x = 29(a - b)\ 5/2 \cdot 10E$, где a — кол-во 0,5 н. р-ра II (в *мл*), b—кол-во 0,5 н. HCl, израсходованной на обратное титрование (в *мл*), 29 — эквивалентный вес I, E — навеска. Присутствие глиоксиловой к-ты не мешает. Метод применим для серийных анализов. Б. Т.

7185. Титрование в неводных растворах лекарственных препаратов и химических веществ. II. Определение антипирина и его производных в безводной уксусной кислоте. Касима (非水溶液滴定による醫藥品の定量. 第2報. 氷酢酸を溶媒とするアンチピリン類及びそれらを含む醫藥品の定量. 鹿島哲), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 5, 463—466 (япон.; резюме англ.)

Антипирин (I), аминопирин (II), сульфопирин (III), салицилат антипирина (IV), мигренин (V) и пирабитал (VI) титруют в лед. CH_3COOH 0,1 н. р-ром $HClO_4$. Средняя погрешность всех указанных в-в, кроме III, составляет 0,05—0,2%. Для I и II 1 моль соответствует 1 эквиваленту, для III 1 моль соответствует 2 эквивалентам. II является более сильным основанием, чем I или III. IV титруют подобно I, так как *o*-$HOC_6H_4CO_2H$ не имеет кислотности в CH_3COOH. V можно титровать до такой же конечной точки, как и смесь I и кофеина, если соотношение их известно. VI можно титровать подобно II, если соотношение между II и барбиталом постоянно. Конечную точку титрования определяют при помощи стеклянного или Hg_2Cl_2-электродов; использование индикатора иногда требует применения эталона. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 4000.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 17, 10298; K. Kitsuta.

7186. Реакции изоникотилгидразида. Вакмут (Réactions de l'isonicotylhydrazide. Wachsmuth H.), J. pharmac. Belgique, 1953, **8**, № 11—12, 561—568 (франц.)

Гидразид изоникотиновой к-ты (I) восстанавливает щел. соли цикриновой к-ты, HJO_3, нитропруссид вольфрамовые и молибденовые реактивы. Так, в присутствии I HJO_3 быстро желтеет, а в конц. р-рах выпадает коричнево-черный осадок; р-ры фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденововольфрамовой к-т в щел. среде окрашиваются в синий цвет (р-ция очень чувствительна). При прибавлении к р-ру I 1—2 капель нитропруссида в CH_3COOH, 0,5 *мл* 40%-ного р-ра NaOH и 4 *мл* разб. CH_3COOH положительная р-ция наблюдается при разбавлении 1 : 300 000. В присутствии нескольких капель *o*-фенантролина I дает с $FeCl_3$ розовую окраску (чувствительность 1 : 20 000 000). Р-цию применяют для определения I: к испытуемому р-ру (10—30 γ в 10 *мл*) прибавляют 0,25 *мл* 0,4%-ного р-ра $FeCl_3$ и 0,25 *мл* 0,1%-ного р-ра *o*-фенантролина; максим. интенсивность окраски достигается через 40 мин.; окраска стабильна 24 часа. I титруют р-рами $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и $Ce(SO_4)_2$. С $KMnO_4$ I определяют газометрически (в аппарате Иерно или Орса — Ван-Слайка). I восстанавливает хлорфенолиндофенол в

щел. и кислой средах. I сохраняет свою восстановительную способность in vivo: в присутствии гемоглобина спектроскопически наблюдается появление щел. гемохромогена. I осаждается $CuSO_4$ (к р-ру I, 1 : 100 000, прибавляют несколько капель р-ра $CuSO_4$ и равный объем спирта, выпадает белый кристаллич. осадок), а также реактивами Ваксмута (J. Pharm. Chim., 1940; Bull. Soc. chim. Belges, 1948, **57**, 70; J. pharmac. Belgique, 1951, III — IV; РЖХим, 1954, 27597); чувствительность от 1 : 200 000 до 1 : 500 000. При прибавлении к разб. р-ру I спирт. р-ра ванилина (II) и нескольких капель CH_3COOH появляется желтая окраска (чувствительность 1 : 100 000). I осаждается р-ром J_2 в HJ при разбавлении 1 : 13 000; в присутствии нескольких капель II в CH_3COOH — C_2H_5OH чувствительность 1 : 125 000. Пикриновая к-та осаждает I при разбавлении 1 : 1000; в присутствии II чувствительность 1 : 17 000. K_2HgJ_4 осаждает I при разбавлении 1 : 1250; в присутствии II (в CH_3COOH) осаждение происходит при разбавлении 1 : 250 000; желтая окраска появляется при 2 γ/*мл* I. Кремневольфрамовая к-та осаждает I при разбавлении 1 : 15 000; в присутствии II (в CH_3COOH — C_2H_5OH) чувствительность 1 : 100 000; желтая окраска появляется при 0,5 γ/*мл* I. С коричным альдегидом желтая окраска появляется при разбавлении 1 : 2 500 000. Р-р салицилового альдегида в присутствии I в конц. HCl окрашивается в желтый цвет; при добавлении CH_3COONa выпадает кристаллич. гидразон, который в УФ-свете дает зеленую флуоресценцию. В присутствии ацетона или метилэтилкетона I осаждается пикриновой к-той, а также р-ром J_2 в HJ. При исследовании УФ-спектра поглощения ванилинизоникотилгидразона (III) в среде CH_3COOH (1 : 50 000) выяснено, что II имеет 2 максимума поглощения (при 279 и 312 *мμ*) и 2 минимума (при 249 и 293 *мμ*); УФ-спектр III имеет максимум при 277 и 338 *мμ* и минимум при 249 и 286 *мμ*. Т. Г.

7187. Определение незначительных количеств алкалоидов с помощью раствора калий-иодвисмутата. Сообщение 2. Пётке, Траберт (Die Bestimmung geringer Alkaloidmengen mit Hilfe von Kaliumjodowismutatlösung. 2. Mitteilung. Poethke W., Trabert H.), Pharmaz. Zentralhalle, 1955, **94**, № 6, 219—235 (нем.)

Описанный ранее метод определения 8-оксихинолина (Сообщение I, Pharmaz. Zentralhalle, 1952, **91**, 284) осаждением р-ром калий-иодвисмутата применен для определения атропина, гиосциамина, стрихнина и бруцина. Даны две прописи для содержания алкалоидов 5—30 *мг* и 0,1—5 *мг*. Вес осадка и содержание в нем J увеличивается при уменьшении конц-ии алкалоида, увеличении кислотности среды, продолжительности хранения реактива, т-ры и продолжительности выдержки. М. Ш.

7188. Идентификация небольших количеств β-диэтиламиноэтилового эфира *n*-нитробензойной кислоты в присутствии новокаина. Токар, Шимоньи, Гал (Kismennyicégű *p*-nitrobenzoesav-β-dietilaminoetilészter kiumtatása novokain mellett. Tokár Géza, Simonyi István, Gál György), Magyar kém. folyóirat, 1954, **60**, № 11, 321—322 (венг.; резюме нем.)

К 1—2 *мл* исследуемого р-ра новокаина (I) с примесью солянокислого β-диэтиламиноэтилового эфира *n*-нитробензойной к-ты (II) добавляют 5 *мл* воды, 0,2 *мл* 10%-ного р-ра HCl и 1 *мл* насыщ. водн. р-ра пикриновой к-ты. При наличии ≥2% (из расчета на I) II образуется желтый осадок. Другой метод: к 1 *мл* р-ра I и II добавляют 9 *мл* воды, 1,5 *мл* 10%-ного р-ра HCl и 2 *мл* р-ра $K_2[HgJ_4]$ (1 *г* HgJ_2 и 5 *г* KJ растворяют в 100 *мл* воды и фильтруют). При наличии II образуется белый осадок (в 10 *мл* р-ра можно идентифицировать 0,3 *мг* II в присутствии 0,10 *г* I). Состав комплекса, полученного из $K_2[HgJ_4]$ и II, отвечает ф-ле: $[O_2N{\cdot}C_6H_4{\cdot}COOCH_2{\cdot}CH_2N(C_2H_5)_2]_3HgJ_2$; т-ра разложения 160°. И. А.

7189. Количественное вымывание морфина из ионообменных смол. Ван-Эттен (Quantitative elution of morphine from ion exchange resins. Van Etten Cecil H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 954—957 (англ.)

Изучена зависимость между числом поперечных связей (ПС) в ионообменной смоле и полнотой вымывания морфина (I). Опыты вели с катионитом (К) дауэкс-50 и анионитом (А) дауэкс-1 с различным числом ПС, зернением 50—100 меш. К употребляли в основном в Н-форме, А — в ОН-форме. Через колонки (диам. 8 *мм*, слой смолы 4 см) пропускали 10 *мл* р-ра, содержащего сульфат I в кол-ве, эквивалентном 10 *мг* свободного основания, колонку промывали 5—10 *мл* воды и вымывали (30 мин.) 50 *мл* р-ра NH_4OH, HCl, NaOH, CH_3COOH или Na_2CO_3 различной конц-ии. В вытекающем р-ре I определяли модифицированным колориметрич. методом (Adamson D. C. M., Handisyde F. P., Analyst, 1945, **70**, 305). При опытах с другими амфолитами наркотин, кодеин и тиамин определяли спектрофотометрией в УФ-области, лизин — прямым титрованием. Установлено, что I полностью вымывается р-рами NH_4OH или NaOH из К с 1,2 и 4% ПС и р-ром CH_3COOH из А с 1% ПС. Разб. р-ры NaOH и Na_2CO_3 с pH выше изоэлектрич. точки I (pH 8,94) полностью вымывают I из К. Р-р NH_4OH не вымывает I из А. Мол. вес. амфолитов мало влияет на полноту их вымывания из К с низким числом ПС. Для К с 16% ПС степень вымывания амфолитов снижается по мере увеличения их мол. веса. Лизин вымывается из А с 1% ПС 0,05, н. HCl на 100%, из К с 1% ПС 0,5 н. NH_4OH на 89%, с 16% ПС на 90%; кодеин из К с 1% ПС 0,5 н. NH_4OH на 100%; наркотин из К с 1% ПС 0,5 н. NH_4OH на 98%; тиамин из К с 2% ПС 0,5 н. NH_4OH на < 10%, 3 н. HCl на <1%. Т. Л.

7190. Колориметрическое определение витамина С при помощи 2-нитро-4-метоксианилина. Котн, Касахара (2-Nitro-4-methoxyaniline によるビタミンCの比色定量. 河内敬朝, 笠原閑), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 5, 443—446 (япон.; резюме англ.)

Диазореагент готовят из 1 *мл* 2%-ного р-ра $NaNO_2$ и 1 *мл* конц. HCl, содержащей 0,5% $2,4\text{-}O_2N(CH_3O)C_6H_3\text{-}NH_2$; избыток HNO_3 разрушают $H_2NSO_3NH_4$, и смесь разбавляют 2 н. CH_3COONa до 100 *мл*. К 5 *мл* 2%-ного раствора витамина С в HPO_3 (5—22 γ/*мл*) добавляют 3 *мл* диазореагента, подщелачивают 2 *мл* 10%-ного NaOH. Сине-фиолетовую окраску спектрофотометрируют при 5700 А. $E^{1\%}_{1см}$ для С составляет 447.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 17, 10095; K. Kitsuta.

7191. Нингидриновый реактив для количественного определения аминокислот на бумажных хроматограммах. Барроль (Ein Ninhydrinreagenz für quantitative Aminosäurebestimmungen auf Papierchromatogrammen. Barrolier Jean), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 14, 416 (нем.)

Для получения устойчивых окрасок при определении аминокислот нингидриновый р-цией к р-ру реактива прибавляют $CdCl_2$. Реактив состоит из 75 *мг* $CdCl_2$ + + 6 *мл* воды + 0,3 *мл* лед. CH_3COOH + 100 *мл* ацетона + 2 *г* нингидрина. Компоненты смешивают в указанной последовательности. Лучше применять свежеприготовленный реактив. Хроматограмму на бумаге (>$2\cdot10^{-7}$ моля аминокислоты на 1 $см^2$ бумаги) протягивают через реактив и высушивают при ~20°. Окрашивание образуется уже через несколько минут или через

24 часа. Окрашенное соединение экстрагируют CH_3OH и колориметрируют. Максимум поглощения для всех аминокислот, за исключением пролина и оксипролина, лежит при 509 *мμ*. Мол. коэфф. погашения для различных аминокислот находится между 81 400 (глицин) и 33 600 (лизин). Р-ры подчиняются закону Бера. А. А.

7192. Полярографические исследования фолевой кислоты. Окада, Осакабэ, Кикути, Куратоми (葉酸のポーラログラフ的研究. 岡田郁之助, 小坂部勇, 菊地武昭, 倉富勇治), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1953, **18**, № 10, 75—78 (япон.; резюме англ.)

Изучены условия определения фолевой к-ты в некоторых буферных р-рах и подтверждено ее нахождение в замороженной печени кита.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 4, 2323; Shozaburo Kitaoko.

7193. Открытие поверхностноактивных веществ, содержащих группу полиоксиэтилена или полиоксипропилена, посредством пиролиза с фосфорной кислотой. Розен (Detection of surface-active agents containing polyoxyethylene or polyoxypropylene group by pyrolysis with phosphoric acid. Rosen Milton J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 787—790 (англ.)

При термич. разложении полиоксиэтиленовых связей в присутствии H_3PO_4 образуется ацетальдегид, при взаимодействии которого с нитропруссидом натрия и диэтаноламином развивается синяя окраска. Полиоксипропиленовая группа в тех же условиях дает пропионовый альдегид и его полимеры, которые имеют оранжевую окраску. В присутствии обеих групп наблюдается оранжевая окраска, быстро переходящая в темнокоричневую. 200 *мг*, или 4 капли, безводн. поверхностноактивного в-ва и 1—1,5 *мл* 85%-ной H_3PO_4 смешивают в пробирке (127—152 *мм*). Для предотвращения попадания конденсирующихся паров воды в горячую реакционную смесь и сильного разбрызгивания в процессе пиролиза, пробирку закрывают ватой; через пробку пропускают стеклянную трубку, изогнутую под углом 60°; пробирку укрепляют под углом ~ 30° так, чтобы главная часть трубки была расположена вертикально. Конец последней опущен ниже поверхности р-ра, состоящего из 1 *мл* воды с 2 каплями р-ра нитропруссида натрия (20 *г* дигидрата растворяют в 50 *мл* воды и разбавляют 450 *мл* CH_3OH) и 1 каплей диэтаноламина. Реакционную смесь нагревают до потемнения; пиролиз ведут (нагревание периодически прекращают) до изменения окраски р-ра нитропруссида в синюю или оранжевую. Отсутствие перехода окраски в течение 5 мин. указывает на отрицательный результат. Положительные результаты получены в присутствии эфирных, алкиларильных, сульфидных, сульфонатных, сульфатных, амино-, амидо- и фосфатных групп. Глицериды мешают. Описанный метод применим к производным окиси этилена и пропилена за исключением этилен- и пропиленгликоля. Б. Ш.

7194. Определение связанного метилизопропенилкетона в полимерах методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. Пип, Книль, Чуха (Ultraviolet determination of combined methyl isopropenyl ketone in polymers. Pepe J. J., Kniel Irwin, Czuha Michael, Jr), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 755—758 (англ.)

Метод определения связанного метилизопропенилкетона (I) в сополимерах бутадиена с I и бутадиена с акрилонитрилом и I основан на низком уд. поглощении полибутадиена и сополимеров бутадиена с акрилонитрилом при максимуме поглощения р-ров полимеров, содержащих I в $CHCl_3$. $\lambda_{макс}$ для полимеров, содержащих I, наблюдается при 290 *мμ* при ширине щели 0,5 *мм* в спектрофотометре Бекмана DU; при этой длине волны уд. поглощение полибутадиена является минимальным. Разность между общим уд. поглощением и уд. поглощением за счет сополимеров бутадиена или бутадиена с акрилонитрилом при употреблении для сравнения $CHCl_3$, обусловлена связанным I. К навеске полимера 0,6 *г* добавляют 100 *мл* смешанного р-теля ($CHCl_3$ + + CH_3OH, 80 : 20), встряхивают до растворения и осаждают полимер 300 *мл* CH_3OH при энергичном перемешивании. Осадок отфильтровывают, промывают 2 порциями (по 25 *мл*) CH_3OH, добавляют 80 *мл* $CHCl_3$ и встряхивают до растворения. Затем пробу переносят в фильтровальный аппарат Зейтца (давление N_2 4,2 *кг/см*^{2}); фильтрат разбавляют $CHCl_3$ до 100 *мл*. Две аликвотные порции по 25 *мл* переносят во взвешенную Al-чашку, выпаривают $CHCl_3$ при ~ 50°. Для вычисления конц-ии полимера (в *г/л*) привес умножают на 40. Расхождение результатов параллельных опытов должно быть ≤ 2%. Оптимальная конц-ия 2—3 *г/л*. Р-р образца помещают в кювету (1 *см*^{2}) и спектрофотометрируют. Содержание связанного I (в %) вычисляют по ф-ле: $x = 178{,}5\ a_{общ} - 1{,}8$, где $a_{общ}$ = общее уд. поглощение = поглощение (по показаниям прибора)/конц-ия (*г/л*) Уд. поглощение полибутадиена практически постоянно (0,01), уд. поглощение сополимеров бутадиена с акрилонитрилом 0,0097. Метод дает воспроизводимые результаты при < 0,4% I. Б. Ш.

7195. Улучшенный хроматографический метод анализа продуктов переработки сахарной свеклы. Серро, Браун (Improved chromatographic method for analysis of sugar beet products. Serro Robert F., Brown Robert J.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 5, 890—892 (англ.)

Предложен метод определения в сыром свекловичном соке раффинозы (I), галактинола (II) (α-галактозид *мио*-инозита) и *мио*-инозита (III). Для определения I 20 *μл* испытуемых р-ров и стандартных, содержащих по 10 % сахарозы и 20, 40, 60, 80 *мг* % I, наносят на полосы бумаги ватман № 1; полосы помещают на ~18 час. в плотно закрытую камеру; р-ритель: смесь *н*-C_3H_7OH-$C_2H_5OCOH_3$-H_2O (7 : 1 : 2). Хроматограмму сушат на воздухе, затем 1 час при 90°, опрыскивают с обеих сторон смесью 1%-ного р-ра 1-нафтола в C_2H_5OH + сиропообразная H_3PO_4 (100 : 15) и сушат на воздухе и ~4 мин. при 90°. Для оценки интенсивности окраски пятен пользуются стандартами. Фактор пересчета 0,88. Для определения II и III пользуются стандартными р-рами, содержащими 10% сахарозы и по 10, 20, 40, 60 *мг*% II и III. Используемые р-ры наносят на полосы фильтровальной бумаги и помещают на ~18 час. в камеру. Р-ритель: смесь $C_6H_5CH_2OH$-*трет*-C_4H_9OH-H_2O (15 : 5 : 1) с добавкой на 100 *мл* смеси 1 *мл* 90%-ной HCOOH (удаление органич. к-т). После сушки на воздухе и 1 час при 90° полосы обрезают, оставляя между пятнами и новым краем расстояние в 3 *см*, помещают на ~18 час. в камеру и хроматографируют восходящим способом смесью насыщ. водой 2,4,6-коллидин-дважды перегнанный коллидин (10 : 1); полосы сушат на воздухе и 1 час при 90°, опрыскивают р-ром $AgNO_3$ (5 *г* растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют конц. NH_4OH до растворения осадка), сушат на воздухе и ~2 мин. при 120°. Для оценки интенсивности окраски пользуются стандартами. Метод применим к мелассам и сахарным сиропам. Н. С.

7196. Идентификация гашиша и алкалоида индийской конопли с помощью микрохроматографии. Дюкенуа (Essai d'identification du hachisch et du chanvre à l'aide de la microchromatographie. Du-

quénois M. P.), Ann. méd. légale et criminol., 1954, 34, № 5, 224—225 (франц.)

Для открытия гашиша (I) или алкалоида индийской конопли (II) капельным методом с помощью р-ции Бима (Beam W., Tests for Hachich, The Report of the Welcome tropical Research Lab. Khartoum, Apr., 1918) на фильтровальную или хроматографич. бумагу наносят каплю р-ра I или II в петр. эфире. Образовавшееся по истечении суток желтое или зеленое пятно смачивают кисточкой 3 н. спирт. р-ром KOH. Почти немедленно развивается фиолетовая окраска, интенсивность которой возрастает в течение нескольких минут. Эта окраска устойчива и после покрытия пятна целлофаном может быть использована в целях судебной медицины. Аналогичный метод применим для обнаружения пятен I и II на хроматограммах; следует избегать опрыскивания реактивом с помощью пульверизатора и наносить его пипеткой с тонким концом. Для получения микрохроматограмм I и II р-р исследуемого алкалоида наносят на бумагу и проявляют при 17° восходящим методом, употребляя в качестве проявителя смесь 40 *мл* ацетона и 4 *мл* NH_4OH. Фронт перемещается в течение 1,5 часа на расстояние 11 *см*. При изучении хроматограммы в УФ-свете обнаруживаются 3 флуоресцирующих пятна: нижнее — желтое, среднее — красновато-розовое и верхнее — темнофиолетовое. Из этих трех пятен р-цию Бима дает только пятно, флуоресцирующее темнофиолетовым светом (R_f 0,37—0,42). Другие пятна этой р-ции не дают. А. Г.

7197. Сравнение чернил и документов хроматографией на бумаге. Колдуэлл (The comparison of inks and writings by paper chromatography. Coldwell B. B.), Analyst, 1955, 80, № 946, 68—72 (англ.)

Бумагу ватман № 1 (55 × 45 *см*) перегибают на расстоянии 3,8 *см* от верхнего края и на таком же расстоянии от перегиба проводят черту. На последнюю наносят пятна (0,005 *мл*) со смоченного (водой, смесью 2,6 ч. глицерина + 3 ч. ацетона + 2,5 ч. CH_3COOH + + 10 ч. H_2O или 5 н. NH_4OH) документа на расстоянии 2—3 *см* друг от друга, применяя для каждой пары последующих пятен все более разб. р-ры. Бумагу подвешивают в камере и хроматографируют 14—16 час. нисходящим способом, используя в качестве р-рителя одну из следующих смесей: *н*-C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (4 : 1 : 5); C_6H_5OH-H_2O (4 : 1) или C_6H_5OH-H_2O-CH_3COOH (75 : 24 : 1). Бумагу вынимают из камеры, отмечают линию фронта р-рителя, сушат, вырезают отдельные участки и прикрепляют их к концу обратного холодильника с пришлифованной пробиркой с водой. Окрашенное в-во экстрагируют водой при кипении (2—5 мин.) и также поступают с несмоченной частью хроматограммы для контрольного опыта. Поглощение измеряют при 2400—7500 А и сравнивают полученные кривые с кривыми для известных красящих в-в. Н. С.

См. также: Хроматография 9527, 11468, 11481, 11482; 3103Бх, 3111—3113Бх. Технич. анализ 3020Бх, 3091Бх. 3095Бх, 3097Бх. Др. вопр. 10355, 11924; 3104—3109Бх, 3120—3123Бх, 3127—3124Бх, 3146—3148Бх, 3170—3172Бх, 3175Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

7198. Новая методика обработки парных наблюдений. Юден, Коннор (New experimental designs for paired observations. Youden W. J., Connor William S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, 53, № 3, 191—196 (англ.)

Приводится методика обработки эксперим. данных при следующих условиях проведения эксперимента: 1) одна и та же физ. величина измеряется многими одинаковыми приборами; 2) одновременно снимаются показания только с двух приборов, находящихся в одинаковых условиях; 3) приборы и окружающая среда подвергаются воздействиям, которые невозможно учесть. Для анализа эксперим. данных обычно составляются всевозможные пары, число которых равно $v(v-1)/2$, где v — число приборов. Рассматривается методика анализа эксперим. данных для числа пар меньше $v(v-1)/2$. Для этого все приборы разбиваются на две группы: m и n, где $(m+n=v)$, и каждый прибор группы m сравнивается только с каждым прибором группы n. Приведены все расчетные ф-лы с их выводами, и метод демонстрируется примером калибровки 8 термометров. О. Л.

7199. Баланс излучения, полученный путем микрокалориметрического сравнения четырех национальных радиевых стандартов. Манн (A radiation balance for the microcalorimetric comparison of four national radium standards. Mann W. B.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, 53, № 5, 277—281 (англ.)

Определение радиационного баланса радиевых стандартов Канады, Англии и США производилось в двойном микрокалориметре с термоэлементом константан — хромель. Чувствительность схемы (по отклонению гальванометра) составляла 0,21 *м/мвт* при 25°. Энергия, выделяемая радием и продуктами его распада до RaD, равна 138,6 *кал/г час*. Среднее значение отношения поглощаемой энергии к массе радиевого элемента составляет 165,83 *мвт/мг* с отклонением от различных стандартов ± 0,13%. Л. Р.

7200. Сцинтилляционный спектрометр на совпадениях. Юхансон (A coincidence scintillation spectrometer. Johansson Sven A. E.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1953, № 431, 21 (англ.)

Описан спектрометр, состоящий из двух включенных на совпадения сцинтилляционных спектрометров, каждый из которых может работать либо как β-спектрометр, либо как γ-спектрометр, в зависимости от вида кристалла. Выходные импульсы от первого спектрометра анализируется с помощью одноканального анализатора, и те из них, которые соответствуют определенной энергии, подаются с анализатора на один канал схемы совпадений. Импульсы от второго спектрометра подаются на второй канал схемы. Выходные импульсы схемы совпадений используются для запуска ждущей развертки катодного осциллографа. На вход осциллографа подаются импульсы от второго спектрометра, и на экране осциллографа видны те из них, которые совпадают с импульсами первого спектрометра, отобранными анализатором. Распределение импульсов фотографируется с экрана осциллографа. В случае γ-спектров фотографируется неподвижная картина, а в случае β-спектров экран фотографируется с помощью кинокамеры, так что каждый импульс регистрируется отдельно. Р. Ф.

7201. Приемники излучения. Хайд (Detectors of radiation. Hyde W. Lewis), Spectrochim. acta, 1953, 6, № 1, 9—18 (англ.)

См. РЖФиз, 1955, 1706.

7202. Монохроматическая камера для фотосъемки в далекой ультрафиолетовой области. Беринг, Джэксон, Миллер, Ренс (Monochromatic camera for photography in the far ultraviolet. Behring W. E., Jackson J. M., Miller S. C., Jr, Rense William A.), J. Opt. Soc. America, 1954, 44, № 3, 229—231 (англ.)

Описано принципиальное устройство монохроматич. камеры без фильтров и флуоритовой оптики, предназначенной для съемки солнца в области 1216 А (резонансная линия серии Лаймана) при подъеме ракеты выше озонного слоя (80 *км*). Изучено три типа монохроматоров: 1. Параллельный пучок света от удаленного источника фокусируется вогнутой решеткой на щели, расположенной в фокусе другой решетки. Изображение создается вогнутым зеркалом. 2. То же, но изображение создается второй эллипсоидальной решеткой. 3. Свет падает сначала на плоскую решетку, а затем на вогнутую, которая, как в предыдущих схемах, нейтрализует дисперсию первой и непосредственно создает изображение источника. В последнем случае область длин волн в изображении должна определяться размерами решеток. Важным преимуществом описанных схем является уменьшение рассеяния. Рассматриваются вопросы оптич. регулировки и особенности полученного изображения. Приведена фотография солнечного диска ($\lambda = 4310$ А), на котором видны солнечные пятна и фраунгоферовы линии. Указана возможность применения камер для измерения потемнения края солнечного диска. К. Г.

7203. Фотоэлектрический спектрофотометр для вакуумной ультрафиолетовой области. Хаммонд, Прайс (A photoelectric spectrophotometer for the vacuum ultra-violet region. Hammond V. J., Price W. C.), J. Scient. Instrum., 1954, 31, № 3, 104—106 (англ.)

Описан вакуумный фотоэлектрич. спектрофотометр с 30° флюоритовой призмой, в котором ослаблено влияние рассеянного света и обеспечиваются точные колич. определения в области до 1500 А. Оптич. система прибора состоит из двух алюминированных зеркал с фокусным расстоянием 50 *см* и плоского зеркала Литтрова. Последнее совершает 10 вибраций в 1 сек. вокруг горизонтальной оси, перпендикулярной преломляющему углу призмы (амплитуда до 0,5°). Сигнал воспринимается фотоумножителем, соединенным с резонансным усилителем. Рассмотрены устройство прибора, его характеристики и калибровка. Приведены кривые записи излучения с неподвижным и вибрирующим зеркалом. Проведено сравнение с диффракционными приборами, обладающими определенными преимуществами, но сложных в изготовлении и имеющих высокую стоимость. Поэтому описанная система призменного спектрографа расширяет возможности колич. определений. Отмечается, что метод может быть использован для устранения рассеянного света в диффракционных фотоэлектрич. приборах, а также в призменных спектрографах для других спектральных диапазонов. С. Г.

7204. Флуороскоп и счетчик Гейгера для измерения величины абсорбции света хроматограммами в ультрафиолетовой области. Прайс, Хадсон (Fluoroscope and Geiger counter for measuring ultraviolet absorption of chromatograms. Price T. D., Hudson P. B.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 7, 1127—1132 (англ.)

Исследована абсорбция света в дальней ультрафиолетовой области (240—290 *мμ*) хроматограммами на бумаге (нуклеотидов — адениловой к-ты, гуаниловой к-ты и др., производных пурина и пиримидина, адреналовых гормонов, протеинов, порфирина) двумя методами: с помощью флуороскопа и Г.—М.-счетчика, нечувствительных к видимому свету. Флуороскопич. экранами в первом методе служили слои хлорфторофосфата кальция, нанесенные на размягченные при нагревании пленки полиэтилена; хроматограммы освещались паровой ртутной лампой со светофильтрами (фильтрация видимой и ближней УФ-частей спектра). Отраженный свет фокусировался на флуоресцирующий экран и интенсивность флуоресценции оценивалась фотоэлектрич. фотометром («фотовольт» модель 501 А). В качестве счетчика фотонов во втором методе использована модификация Г.—М.-счетчика, рассчитанная на протекание инертного газа (смесь гелия и бутана, 98,7 : 1,3). Г. —М.-счетчик имел анод из нержавеющей стали и входное окошко, закрытое полиэтиленовой пленкой толщиной 0,00059 *мм* (пропускание при 254 *мμ* составляет 94%). Измерение осуществлялось лабор. измерителем мгновенной скорости потока частиц с питанием трубки напряжением 1450—1650 *в* и логарифмич. шкалой, без светофильтров. Оба описанных метода дали совпадающие результаты. Л. В.

7205. Спектроскоп промышленного типа для непосредственных количественных измерений. Основы проектирования прибора и пределы точности метода. Бюккерт (Ein Industrie-Spektrograph für direkte Messung. Grundsätzliche Überlegungen beim Entwurf der Apparatur und die Grenzen der Methode. Bückert H.), Metall, 1954, 8, № 23/24, 940—945 (нем.)

Рассмотрены основные принципы, принятые при проектировании спектроскопов для проведения колич. анализа в производственных условиях не при помощи фотопластинок или пленок, а путем замены фотоэмульсии — фотоэлементом и с обеспечением требуемой точности и контрастности изображения при помощи электрич. усилителя. Описана принципиальная схема такого спектроскопа. Нижний предел чувствительности измерений находится в интервале 0,001—0,0001%, при возможном определении содержания загрязнений вплоть до их конц-ии в 30—45%. Приводятся следующие нижние пределы фактич. установления конц-ии загрязнений по чистым Zn, Cu, Al и сталям при помощи описанного спектроскопа: 1) по чистому Zn: 0,0005% Cd, 0,0002% Cu, 0,001% Pb, 0,005% Fe; 2) по чистой Cu: 0,005% Fe, 0,003% Si, 0,0001% Al, 0,001% Mn; 3) по чистому Al: 0,0008% Fe, 0,0005% Cu, 0,0005% Zn, 0,0001% Pb,0,001%Ni; 4) по сталям: 0,001% Pb, 0,0002% B, 0,001% Al. Спектроскоп предназначен для колич. исследования загрязнений в сталях и чугунах, Al и Al-сплавах, Cu и Cu-сплавах. Д. Н.

7206. Двухлучевая спектроскопия в ультрафиолетовой области. Хейлс (Double-beam spectroscopy in the ultrafiolet. Hales J. L.), Photoelectr. Spectrom. Group Bull., 1953, № 6, 141—142 (англ.)

Кратко рассматриваются некоторые вопросы абсорбционной двухлучевой спектроскопии: время регистрации, выбор оптич. и усилительной систем. Отмечается, как более стабильная, нулевая схема с одним усилителем и нейтр. клином. Перечисляются действующие приборы, использующие в качестве нейтр. клина полароиды, регулируемую диафрагму и пр. Другим решением является регистрация отношения энергии пучков с помощью самопишущего потенциометра, осуществляемая либо двумя приемниками с независимым усилением, либо одним приемником и синхронизированным переключателем. К. Г.

7207. Замечания об инфракрасных спектрографах и их использовании. Лекоит (Remarques sur les spectrographes infrarouges et leur emploi. Lecomte Jean.). Rev. optique, 1954, 33, № 11, 570—576 (франц.)

Краткий критич. обзор развития ИК-спектроскопии и некоторые особенности техники работы в этой области. В. Ч.

7208. Об одном источнике ошибок в спектрофотометрии. Керель (Sur une cause d'erreur en spectrophotométrie. Cayrel Roger), Ann. astrophys., 1953, 16, № 2, 129—130 (франц.)

При обработке спектрофотограмм с помощью микрофотометра вводится систематич. ошибка, зависящая от отношения ширины щели микрофотометра к ширине измеряемой линии. Измеренная эквивалентная ширина линий излучения меньше, а линий поглощения больше истинных. Л. Л.

7209. Применение призмы из иодистого цезия в инфракрасной спектрометрии. Аккуиста, Плайлер (Infrared measurements with a cesium iodide prism. Acquista Nicolo, Plyler Earle K.), J. Opt. Soc. America, 1953, 43, № 11, 977—979 (англ.)

Из кристалла CsJ вырезана призма с преломляющим углом 35° (размеры граней 50×58 *мм*) и установлена на ИК-спектрофотометре Перкин — Эльмер (модель 12 С). В качестве приемника света служила вакуумная термопара с окном из CsJ. Для подавления рассеянного света, возрастающего с увеличением длины волны, использовались отражающие фильтры из матированного серебра и пропускающий фильтр — пленка полистирола, покрытая сажей. Применение этих фильтров понизило интенсивность рассеянного света в 10 раз, в то время как интенсивность полезного излучения понизилась лишь на несколько процентов. Применение системы Уолша с двойным прохождением излучения через призму позволяет еще более понизить интенсивность рассеянного света до 1% при 40 μ и до 2% при 50 μ. Для градуировки в исследуемой области применялись полосы паров воды: линии, отстоящие на 2 $см^{-1}$, хорошо разрешаются при рабочей ширине щели от 0,5 *мм* при 38 μ до 1,6 *мм* при 52μ. В области 40—50 μ было исследовано пропускание полиэтилена, полистирола, CsBr, CsJ и TlBr-J-(KRS-5), из которых могут быть изготовлены окошки для кювет. Наибольшей и равномерной прозрачностью в указанной области спектра обладает CsJ. На описанной установке исследованы спектры поглощения $CHCl_3$, $CHBr_2Cl$, CCl_3Br, $C_6H_5CH_3$, C_6H_5J, C_6H_5Cl и *мета*-$C_6H_4Cl_2$. Экспериментальные данные представлены в виде кривых поглощения. Область длин волн полезного применения призмы из CsJ находится между 35 и 52 μ (260—192 $см^{-1}$). В. А.

7210. Рассеянный свет в спектрофотометре, вызванный внутренними отражениями в 60° призме. Эйнхорн, Коэн (Stray light in a spectrophotometer caused by internal reflection in a 60° prism. Einhorn H. D., Cohen A. E. Z.), J. Opt. Soc. America, 1954, 44, № 3, 232—233 (англ.)

Свет, рассеянный стенками 60° призмы простого монохроматора, может наблюдаться в виде светлой линии (СЛ), которая часто бывает расплывчатой и плохо различимой на фоне сплошного спектра. При повороте призмы СЛ перемещается в том же направлении. СЛ поляризована и может быть устранена поляроидом. В работе показано, что СЛ появляется в минимуме отклонения и что ее интенсивность составляет по расчету от 0,04 до 0,3% общей интенсивности в зависимости от длины волны. Измерения фотоэлектрич. методом на простом монохроматоре с призмой из CS_2 и фотоумножителем дали при ртутном осветителе 0,12%. СЛ не появляется в 60° призме с несимметричным или неполированным основанием. СЛ может быть использована для определения положения минимума отклонения. К. Г.

7211. Приспособление к спектрометру Норелко для работы при низких температурах. Калхун, Эйбрахамс (A low temperature adaptor for the Norelco high angle spectrometer. Calhoun B. A., Abrahams S. C.), Rev. Scient. Instrum., 1953, 24, № 5, 397 (англ.)

Описан простой криостат, дающий возможность исследовать рентгеновские спектры порошков охлажденных до 78°K. Охлаждение образца производится вместе с держателем, который служит одновременно крышкой камеры, заполненной жидким азотом. Образец со стороны гониометра защищен слоем слюды, предохраняющим его от обмерзания влагой воздуха. С этой же целью над держателем создается атмосфера сухого азота комнатной т-ры. Т-ра образца измеряется термопарой. Теплоизоляция криостата сделана из стирофома. О. С.

7212. Источники возбуждения излучения для спектрографов. Люшер (Anregungsgeräte fur Spektrographen. Lüscher E.), Chem. Rundschau, 1954, 7, № 20, 391—394 (нем.)

Рассматриваются различные способы возбуждения излучения и их основные особенности: термич. излучатели, дуги на большие и малые токи, газоразрядные источники и искровые источники. Приведена таблица области применения перечисленных источников в спектроскопии. И. Б.

7213. Расшифровка шкальных диаграмм по О. Ламму с помощью простого механического чертежного инструмента. Шумахер (Auswertung von Skalendiagrammen nach O. Lamm mit einem einfachen mechanischen Zeichengerät. Schumacher Gebhard), Chem.-Ingr.-Techn., 1955, 27, № 1, 25—27 (нем.)

Шкальный метод, предложенный для исследования градиентов конц-ий в р-рах и основанный на непосредственном измерении градиента коэфф. преломления в изучаемой системе, описан ранее (Lamm O., Z. phys. Chem., 1938, A138, 313). Предлагаемый инструмент выполнен в виде чертежной доски, вдоль одного из краев которой скользит ползунок с укрепленными на нем прозрачной визирной планкой и нормальной к направлению перемещения ползунка. Вдоль ползунка может перемещаться вторая визирная планка. Перемещения второй визирной планки относительно первой вызывают увеличенные в несколько раз с помощью спец. редуктора и трансмиссии перемещения бегунка со штифтом, сидящего на направляющей. При расшифровке на доске укрепляются одна над другой увеличенные до 10 раз фотографии эталонной и расшифровываемой шкал таким образом, что их штрихи, соответствующие нулевым градиентам, лежат на одной прямой, перпендикулярной к направлению движения ползунка. Далее ползунок устанавливается так, что штрих его неподвижной визирной планки совпадает то с одним, то с другим штрихом расшифровываемой шкалы. При каждой установке ползунка вторая визирная планка устанавливается по соответствующему штриху эталонной шкалы. При этом бегунок перемещается вдоль направляющей и с помощью связанного с ним штифта на листе бумаги, укрепленном на доске, делается отметка. Автор предлагает также две конструкции инструмента, одна из которых позволяет быстро расшифровывать серию шкальных диаграмм по одной эталонной шкале, другая — не требует предварительного фотографич. увеличения снимков шкал. В. Б.

7214. Установка для возбуждения спектров импульсным разрядом высокой частоты. Минхаген, Стигмарк (Equipment for excitation of spectra by high frequency pulses. Minnhagen L., Stigmark L.), Arkiv fys., 1954, 8, № 5, 471—479 (англ.)

Подробно описана высокочастотная установка, которая позволяет возбуждать спектры нейтральных ато-

мов и спектры ионов. Установка состоит из импульсного генератора, умножителя частоты и усилителей. Частота на выходе составляет ~9 *Мгц*. Частоту и продолжительность импульсов можно менять в определенных пределах. Средняя мощность, передаваемая разряду, составляет ~500 *вт*, мощность в максимуме импульса может доходить до 3 *квт*. Имеется возможность путем соответствующих переключений получать высокочастотный разряд без импульсов. Исследования, проведенные с Ar, показали, что при возбуждении высокочастотным разрядом без импульсов излучаются линии Ar I и Ar II, а при возбуждении импульсами линии Ar I, ArII и Ar III. При этом линии Ar II возбуждаются с очень большой интенсивностью, а линии Ar I ослаблены. Н. П.

7215. Измерения показателей преломления газов в микроволновой области. Хейнекен, Брёйн (Some measurements on refractive indices of gases in the microwave region. Heineken F. W., Bruin F.), Physica, 1954, **20**, № 6, 350—360 (англ.)

Исследуемый газ помещается в интерферометр (И), представляющий собой медную трубку диам. D 22,22 ± 0,01 *мм* и длиной ~ 350 *мм*, заканчивающийся волномером с плунжером и микрометрич. винтом. И включается параллельно с аммиачным спектрографом. Колебания в области линий инверсии аммиака ~ 25 000 *Мгц* создаются клистроном, и И, наполненный азотом, настраивается в резонанс с линией инверсии (6,6), лежащей при частоте 25056,0 *Мгц*. Резонанс наблюдается на экране осциллографа. Затем И наполняется исследуемым газом, и резонансная кривая смещается на величину от 0,7 *Мгц* для аргона до 35 *Мгц* для органич. газов с большим коэфф. преломления. Смещая плунжер волномера, И снова настраивают в резонанс с той же линией инверсии аммиака, и разность в отсчетах на микрометрич. винте является мерой изменения показателя преломления N газа относительно азота. Расчет N производится по ф-ле $(N/\lambda)^2 = (1/\lambda_c)^2 + (n_0/2L)^2$, где λ — длина волны в вакууме, λ_c — предельная длина волны, равная $\pi D/3{,}832$, n_0 — число полуволн, укладывающихся в И, L — общая длина трубы, $2L/n_0 = \lambda_g$ — длина волны в И. Для азота определено абсолютное значение N путем сравнения с эвакуированным И. В результаты измерений вносятся поправки на изменение т-ры среды и давления газа в И. Значения $(N-1)\cdot 10^5$, приведенные к 0° и 760 *мм* рт. ст., составляют для различных газов: Ar 277 ± 1; O_2 268 ± 1,5; N_2 294 ± 1; CO_2 496 ± 2; N_2O 558 ± 2; C_2H_4 712 ± 2; C_2H_2 879 ± 4; C_3H_8 1057 ± 3; C_3H_6 1192 ± 4; C_4H_{10} 1394 ± 3. Результаты измерений хорошо совпадают с данными других исследователей. А. Л.

7216. Величина эффекта флуоресценции в абсорбционной спектрофотометрии. Овенстон (The extent of the fluorescence effect in absorption spectrophotometry. Ovenston T. C. J.), Photoelectr. Spectrom. Group Bull., 1953, № 6, 132—138 (англ.)

При измерении поглощения флуоресцирующих материалов возможны ошибки, обусловленные попаданием излучения флуоресценции на приемник. Если исследуемый р-р помещен между источником и входной щелью монохроматора, то дополнительное излучение флуоресценции разлагается в спектр и соответствующий эффект флуоресценции (ЭФ) пренебрежимо мал. Значительно более ощутим может быть ЭФ, если кювета с р-ром помещена между выходной щелью и фотоэлементом. В этом случае в максимуме флуоресценции, совпадающем с максимумом поглощения, значительная доля немонохроматич. излучения флуоресценции попадает на приемник и обусловливает заниженные результаты, получаемые при измерении оптич. плотности, и кажущиеся отклонения от закона Ламберта—Бера. Оценка возможных ошибок приводит к выражению вида $E_a = E - \lg[1 + x\alpha\Phi(10^E - 1)]$ (1), где E_a — измеренная оптич. плотность, E — истинная оптич. плотность, x — отношение чувствительностей фотоэлемента к излучению флуоресценции и монохроматич. излучению данной частоты, Φ — выход флуоресценции, $\alpha = A/4\pi r^2$ (A — чувствительная площадь фотоэлемента, r — расстояние от кюветы до приемника). Полученные выводы проверялись экспериментально с помощью спектрографа Бекмана (модель DU). Изучалось поглощение сильно флуоресцирующих р-ров бисульфата хинина в воде около $\lambda = 340$ *мк* (максимум абсорбции). При малых r (2,5 *см*) обнаружены заметные отступления от закона Бера, исчезающие при увеличении r до 15 *см*. Разность обоих измерений является мерой, вносимой за счет ЭФ ошибки, и удовлетворительно согласуется для различных конц-ий с выражением (1), если положить $x\Phi = 0{,}15$. Исследование слабо флуоресцирующих р-ров нафталина и антрацена в этиловом спирте показало, что отступления от закона Бера при больших конц-иях не исчезают с увеличением r. Вопреки мнению Брауде и сотрудников (Braude E. A. и др., J. Chem. Soc., 1950, 1019—1021) предполагается, что в этом случае имеет место влияние не ЭФ, а паразитного (рассеянного) излучения, входящего из монохроматора. Д. М.

7217. Интерферометр для одновременного наблюдения концентрации и градиента концентрации в столбе жидкости. Вейнстейн (An interferometer for simultaneous observation of concentration and concentration gradient in liquid columns. Weinstein W.), Nature, 1953, **172**, № 4375, 461—462 (англ.)

Описан интерферометр для одновременной регистрации конц-ии и градиента конц-ии в столбе жидкости, состоящий из источника монохроматич. света, расположенного в фокальной плоскости (ФП) коллиматора, поляроида (П), призмы волластона (В) и двух кювет, расположенных между линзой коллиматора и плоским зеркалом. Главные направления П и В образуют угол 45°. В одной из кювет находится р-р с градиентом конц-ии, в другой с однородной конц-ией. Плоскополяризованный свет, проходя раздельно через обе кюветы, образует в ФП две частично перекрывающиеся интерференционные картины: в одной — интерференционные полосы смещены пропорционально градиенту конц-ии, а в другой — пропорционально конц-ии. При толщине ячейки 1 *см* смещению на 1 полосу соответствует инкремент показателя преломления $2.7\cdot 10^{-5}$. И. С.

7218. Прецизионный микротермостат для рентенографического изучения кристаллов. Мак-Кьюэн (A precision micro-thermostat for crystal X-ray studies. McKeown P. J. A.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 8, 271—273 (англ.)

Описана печь-термостат для рентгенографич. исследований при т-рах до 700°. Печь состоит из Pt-проволоки, намотанной на керамику из окиси алюминия, обожженной при 1250°. Для уменьшения температурного градиента внутри печи помещена стальная камера. Снаружи печи для защиты от радиации имеется экран из Al- или Ni-фольги толщиной 0,015 *мм*. В печи имеется отверстие для прохода первичного пучка и щель шириной 5 *мм*, охватывающая угол 205°, для выхода отраженных лучей. Таким образом, возможна регистрация только экваториальных отражений в четырех положениях: 1) симметричная регистрация углов θ больше 40°, 2) меньше 50°, 3) и 4) асимметричная регистрация только правой или только левой половины

ХИМ

рентгенограммы. Т-ра поддерживается автоматически с помощью тиратронной схемы с фотоэлементом. Нагреватель печи является одним из плеч моста Уитстона. Приведена принципиальная схема и основные ее параметры. Постоянство т-ры ± 0,05°, при применении дополнительного стабилизатора напряжения ± 0,02°. «Дрейф» схемы 0,05 *град/час*. Максим. градиенты в *град/мм*: вертикальный 0,26 при 200° и —0,1 при 700°, радиальный 0,07 при 500° и 0,2 при 700°. М. У.

7219. Определение величины фона жестких лучей при работе со счетными трубками. Гофман (Bestimmung des Bremsstrahlenuntergrundes bei Zählrohrdiagrammen. Hoffmann Konrad), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 22, 711 (нем.)

Для отделения монохроматич. излучения от фона жестких лучей, без применения кристаллич. монохроматора, при работе с фильтрами, автор предлагает помимо обычного фильтра, край поглощения которого лежит в более коротковолновой области, чем применяемое излучение, применять дополнительный фильтр из элемента с ближайшим низшим атомным номером в периодич. табл. Для CuK_α- излучения рекомендуется применять фильтры из Co- или Ni-фольги. Описана техника приготовления фольги из Co. Г. Г.

7220. Гониометр со счетчиком Гейгера с фокусировкой по Зееману — Болину. Вассерман, Вевёровская (Über ein Geiger-Zählrohr-Goniometer nach dem Seemann-Bohlin-Prinzip. Wassermann Günter, Wiewiorowsky Johanna), Z. Metallkunde, 1953, **44**, № 12, 567—570 (нем.)

Описан прибор, в котором недостатки, связанные с фокусировкой по Брэггу — Брентано, устранены благодаря использованию фокусировки по Зееману — Болину, где источник излучения, изогнутый по дуге фокальной окружности, образец и Г. — М.-счетчик (ГМ) лежат на окружности круга фокусировки. Объектодержатель и ГМ могут вращаться вокруг центра круга фокусировки. Для того чтобы объект не выходил из пределов первичного пучка, весь фокальный круг поворачивается вокруг точки под анодом. Кроме того, поскольку входная щель ГМ должна быть направлена все время на препарат, необходима дополнительная ось вращения для входной щели. При различных положениях препарата можно охватить область углов θ от 12° 30′ до 85°. Гониометр позволяет проводить работу несколькими способами: а) образец неподвижен, вращается ГМ; б) ГМ вращается в 2 раза быстрее объекта; в) вращаются объект и ГМ, сохраняя между собой одинаковый угол. Диаметр фокального круга 400 *мм*. ГМ и объектодержатель приводятся в движение отдельными синхронными моторами. ГМ может устанавливаться как вертикально, так и горизонтально. Гониометр может работать с изогнутым кристаллом-монохроматором. Возможно применить этот прибор и для исследования текстур. Д. Х.

7221. Калибровка сцинтилляционного спектрометра для сравнения интенсивностей рентгеновского и γ-излучений. Острём, Вапстра, Тулин, Бергстрём (Calibration of a scintillation spectrometer for the comparison of γ-and X-ray intensities. Åström B., Wapstra A. H., Thulin S., Bergström I.), Arkiv fys., 1954, **7**, № 22, 247—253 (англ.)

Эффективность сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaJ определялась для области энергий γ-лучей, где фотоэффект является доминирующим над другими процессами, из опытов по пропусканию. Между источником и кристаллом ставилась пластинка из NaJ и сравнивались площади фотопиков с пластинкой и без нее. При расчете учитывались геометрич. условия. Для области энергий, где значителен вклад комптон-эффекта, эффективность определялась путем сравнения площадей пиков рентгеновских и γ-лучей для изотопов, схема распада которых хорошо известна. Результаты измерений приведены на графике относительной эффективности спектрометра в зависимости от энергии γ-лучей. Отмечается, что относительная эффективность спектрометра зависит от избранных геометрич. условий (размеры кристалла, расстояние от источника до кристалла). Ю. П.

7222. Камера Дебая — Шеррера для исследований при высоких температурах и повышенном давлении и ее применение для определения коэффициентов термического расширения γ- и δ-марганца. Басинский, Кристиан (A pressurized high-temperature Debye-Scherrer camera, and its use to determine, the structures and coefficients of expansions of γ- and δ-manganese. Basinski Z. S., Christian J. W.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A223**, № 1155, 554—560 (англ.)

Рентгеноанализ Mn при высоких т-рах затруднен его химич. активностью и легкой испаряемостью. Для этих исследований была применена камера, позволяющая рентгенографировать образец при т-ре ~1500° в водороде при давлении в несколько *am*. Приведено краткое описание и схематич. чертеж камеры. В камере имеются две полусферич. печки с нагревателями из W-(Mo)-проволоки. Между печами оставлена щель (5 *мм*) для прохода «отраженных» рентгеновских лучей. Измерение т-ры производится Pt—Pt-Rh-термопарой. Образец, кроме вращения, может перемещаться вдоль оси вращения из зоны низкой т-ры в зону с высокой т-рой. Это перемещение нужно для того, чтобы образец не испарялся во время разогрева печей. Камера откачивается до $\sim 10^{-5}$ *мм* и после этого заполняется очищенным водородом до давл. 1,7 *am* для того, чтобы испарение Mn стало незначительным. Параметры куб. гранецентрированной ячейки γ-Mn определялись с помощью Cr-излучения ($\vartheta \approx 79°$), параметры куб. объемноцентрированной ячейки β-Mn с помощью Fe-излучения ($\vartheta \approx 84°$). Точность определения параметра при применении обычных методов экстраполяции ± 0,0005 Å. Точность определения т-ры ± 3°. Значения средних коэфф. термич. расширения, полученных авторами: β-Mn (725—1095°) $43{,}0 \cdot 10^{-6}$, γ-Mn (10951134°) $45{,}2 \cdot 10^{-6}$, δ-Mn (1134—1245°) $41{,}6 \cdot 10^{-6}$. М. Ч.

7223. Определение кристаллической и аморфной частей целлюлозы. Кохановская, Сохурек (Stanovení krystalického a amorfního podílu v celulose. Kochanovská Adéla, Sochůrek Alois), Papir a celulosa, 1954, **9**, № 4, 84—87 (чеш.; резюме русс.)

Предложен усовершенствованный метод рентгенометрич. определения кристаллич. и аморфной частей целлюлозы (Ц). Цилиндрич. дифракционная камера состоит из 6 ячеек (сегментов). В две противоположные ячейки вставляется исследуемый образец толщиной 1 *мм*, в две последующие противоположные — стандартный образец, а две остальные оставляются пустыми. Камера снабжена сегментной диафрагмой (2 × 1/12 окружности), которая пропускает лучи на фотопленку лишь из половины каждой ячейки, что позволяет делать два снимка с каждого образца. Половина поля пленки покрыта алюминиевой фольгой, которая поглощает линейчатую часть рентгеновских лучей. Полученный снимок, состоящий из разных 6 двойных участков, фотометрируется. Сравнение фотограмм дает возможность колич. определения кристаллич. Ц. Описано устройство для автоматич. экспонирования, что в значительной мере сокращает время анализа. Совмещение всех 6 рентгенограмм на одной пленке (соблюдаются одинаковые условия экспозиции и дальнейшей обработки пленки) повышает точность метода. Л. С.

7224. Теневой рентген-микроскоп. Кослетт (Röntgenstrahl-Schattenmikroskop. Cosslett Vernon Ellis), Phys. Bl., 1953, **9**, № 12, 549—553 (нем.)

Метод описан ранее Арденне (Ardenne, Naturwissenschaften, 1939, **27**, 485). В предлагаемом приборе источником рентгеновских лучей служит пятно диам. от 0,4 до 1 μ, образующееся при фокусировании с помощью двух магнитных линз электронного луча на антикатод, выполненный на металлич. фольги толщиной 1—10 μ. Микроскоп разрешает предметы размером менее 1 μ. Основные преимущества прибора по сравнению с оптич. микроскопами реализуются при изучении малопрозрачных объектов и обусловливаются высокой проникающей способностью рентгеновских лучей и большой глубиной резкости, достигаемой при теневом методе. Указаны пути дальнейшего усовершенствования рентген-микроскопа. Считается возможным довести в дальнейшем его разрешающую способность до 0,05 μ. В. Б.

7225. Интерференционный микроскоп «Multimi» с использованием многократной интерференции. Хайдеккер (Multipelinterferenzmikroskop «Multimi». Haidekker), Werkstattstechnik und Maschinenbau, 1954, **44**, № 1, 36 (нем.)

Благодаря применению многократной интерференции, ширина интерференционных полос, ограничивающая возможности обычных интерференционных микроскопов, значительно уменьшена, что позволяет исследовать предлагаемым прибором поверхности с шероховатостью порядка 0,005—0,01 μ, а в некоторых случаях (стеклянные поверхности с нанесенными металлич. пленками) продвинуться в область, доступную ранее лишь электронной микроскопии (0,0005 μ). В. Б.

7226. Корпускулярная ионная микроскопия с ионами лития. Гози (Microscopie corpusculaire a l'aide d'ions lithium. Cauzit Maurice), Ann. phys., 1954, **9**, 683—730 (франц.)

Дается теоретический разбор возможности повышения разрешающей способности (РС) путем замены в электронном микроскопе (ЭМ) пучка электронов пучком ионов, обладающих значительно более короткой длиной волны де-Бройля. В обычном электростатич. ЭМ источник электронов был заменен источником ионов Li^+, обладающим достаточным постоянством и интенсивностью. Учитывая разрушительное воздействие ионного удара на ряд материалов, автор специально подобрал флуоресцирующие в-ва и фотоматериалы. Получены ионные микрофотографии кристаллов дымов окиси цинка и окиси молибдена при увеличении в 20 000—40 000 раз, уступающие электронным микрофотографиям в четкости, и с РС 80А (т. е. в два раза меньшей РС, полученной с электронным пучком в том же приборе, в котором теоретически, при 50 *кв*, можно было достигнуть РС 17 А с электронами и 6А — с ионами Li^+). Малую РС, достигнутую с ионами, автор относит частью за счет устранимых недостатков конструкции и фотоматериалов, частью же за счет воздействия удара ионов на объект (разрушение объекта, отложение на нем слоя постороннего в-ва, вибрация объекта). Для улучшения РС необходимо построить спец. ионный микроскоп с улучшенной фокусировкой и пользоваться высокочувствительными флуоресцирующими и фотоматериалами, позволяющими значительно понизить ток луча. А. Ш.

7227. Деформация слепков, используемых в электронной микроскопии. Гардии А. И., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 5, 580—581

Результаты опытов по определению деформации кварцевых слепков (КС), приготовленных 2-ступенчатым методом с использованием промежуточных полистироловых отпечатков (ПО), показали преимущества этого способа в отношении величины относительной усадки (ВУ) по сравнению с методом лаковых слепков. Была измерена ВУ для ПО в зависимости от т-ры разборки пресс-формы путем сравнения на оптиметре диаметров матрицы и отпечатка. ВУ равнялась 0,3%, что совпадает с расчетными данными. Опыты с приготовлением ПО диффракционной решетки, имеющей 600 линий на 1 *мм*, показали однородность усадки. Измерение деформаций КС после отделения его от ПО на оптич. микроскопе с увеличением 1600 показало, что изменение размеров КС по сравнению с ПО $< 0.2\%$, а по сравнению с исследуемым образцом $\sim 0{,}5\%$. Ю. Т.

7228. Копии с диффракционных решеток, предназначенные для калибровки увеличения электронного микроскопа. Вильямс (Diffraction grating copies for electron microscope calibration. Williams Betty E.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 5, 190 (англ.)

При калибровке увеличения электронного микроскопа с помощью желатиновых копий с плоской диффракционной решетки удовлетворительные результаты получаются при использовании реплик различного типа, изготовление которых не требует непосредственного контакта желатины с водой. Национальная физ. лаборатория в Теддингтоне (Англия) изготовляет для продажи желатиновые копии с плоской диффракционной решеткой, имеющей 6000 штрихов на 1 *см*. А. Ш.

7229. Прибор для измерения ионной проводимости твердых солей. Джейкобс (Apparatus for the measurement of ionic conductance of solid salts. Jacobs P. W. M.), J. Scient. Instrum., 1953, **30**, № 6, 204—207 (англ.)

Описывается электронный прибор для измерения удельной проводимости твердых солей в диапазоне 10^{-9}—$10^{-13} ом^{-1}см^{-1}$. Приводится схема и описание работы электрометра и лампового деполяризующего устройства, которое позволяет подавать на измеряемый образец напряжение противоположной полярности через каждые 25—50 сек. Прибор был использован для измерения ионной проводимости азидов K и Sr. Образцы, приготовленные прессованием порошка данных солей под давлением 775 $кг/см^2$ с платиновой фольгой в качестве электродов, помещались между кварцевыми изоляторами, скреплялись латунным зажимом и подвешивались в сосуде, внутри которого поддерживался вакуум порядка 10^{-6} *мм* рт. ст. Предварительно в течение 16 час. образцы обезгаживались при т-ре на 100° ниже т-ры разложения. Приведены графики зависимости тока от напряжения на образце при 149°, зависимости уд. проводимости от т-ры для азидов K и Sr. Автор считает, что описанный прибор способен измерять проводимость вплоть до $5 \cdot 10^{-15} ом^{-1}см^{-1}$. И. С.

7230. Аппаратура для измерения диэлектрической проницаемости и потерь. Вос (Apparatuur voor het meten van diëlectrische constanten en verliezen. Vos F. C. de), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 2, 20—24 (голл.)

Обзор. Библ. 37 назв. А. Х.

7231. К вопросу об измерении теплопроводности жидкостей. Измерение теплопроводности электролитов относительным методом цилиндрического слоя. Филиппов Л. П., Вестн. Моск. ун-та, 1954, № 6, 59—61

Предложен простой прибор для относительных измерений теплопроводности (λ) жидкостей. Прибор состоит из двух концентрич. стеклянных трубок, пространство между которыми заполняется исследуемой жидкостью. Во внутреннюю трубку помещен электронагреватель; весь прибор погружен в ртуть, термостатируемую потоком жидкости, протекающей через окру-

жающую прибор рубашку. При постоянном напряжении нагревателя и заданной т-ре жидкости в рубашке разность т-р между ними однозначно определяется λ жидкости. Градуировка прибора производится с помощью жидкости с известной λ. Прибор позволяет измерять λ жидкостей и газов при т-рах до 100° с ошибкой не более 2—3%. Приведены графики измерений λ системы $C_5H_5NH_2$ — CH_3COOH при 35° в функции конц-ии CH_3COOH и λ водн. р-ров H_2SO_4 при 40 и 60° в функции конц-ии H_2SO_4, а также график зависимости λ от т-ры t для H_2SO_4 в интервале 0—100°. Показана линейная зависимость λ от t; значение $d\lambda/dt$ положительно. И. Г.

7232. Дифференциальный термический анализ. Коллинс, Суон (Differential thermal analysis. Collins G. A., Swan A. Graham), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1954, **47**, № 508, 533—538 (англ.)

Описана установка для дифференциального термич. анализа (ДТА), методика работы и применение. Кривая снималась электронным потенциометром, патрон из инертного материала для образца сделан из Pd. Т-ра печи измерялась Pt—Pt-Rh-термопарой, разность т-р исследуемого и стандартного образцов — термопарой хромель-алюмель. Постоянная скорость нагрева печи обеспечивалась двумя регуляторами и магнитным выключателем. Для проверки метода произведен ДТА некоторых карбонатов (доломит, кальцит, углекислый свинец) и сульфидов (пирит, марказит, халькоцит и др.). ДТА может применяться как метод полуколич. анализа и для идентификации минералов. С. Я.

7233. Измерение коэффициента Джоуля—Томсона. Хект, Зиммерман (Measurement of the Joule—Thomson coefficient. Hecht Charles E., Zimmerman George), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 10, 530—533 (англ.)

Описывается прибор для измерения коэфф. Джоуля — Томсона (μ) в условиях учебной лаборатории. Конструкция прибора в общих чертах соответствует схеме прибора Джоуля — Томсона (Joule J. P., Thomson W., Phil. Trans., 1853 **143**, 357; 1854, **144**, 321). В качестве «пористой пробки» использовался мелкозернистый стеклянный фильтр. Разница в давлении газа устанавливалась по ртутному манометру, разница т-р газа измерялась дифференциальной термопарой. Измерен μ CO_2 и N_2 с точностью ±3%. С учебной целью приводится расчет величины μ из различных ур-ний состояния, а также расчет кол-ва теплоты, поглощаемой газом при его изотермич. расширении. А. Н.

7234. О точности при применении вращающихся калориметрических бомб. II. Равновесие двуокиси углерода между газообразной и жидкой фазой в бомбе. Бьеллеруп, Суннер (On the accuracy of moving-bomb calorimetry II. Equilibration of carbon dioxide between the gaseous and the liquid phase in the bomb. Bjellerup L., Sunner S.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 11, 862—870 (англ.)

В опубликованной ранее работе (сообщение I, Acta Chem. scand., 1951, **5**, 261) показано, что сумма систематич. погрешностей при определении теплот сгорания соединений, содержащих C, H и O, ничтожно мала и не влияет на точность измерений. Однако при определении теплот сгорания соединений, содержащих серу или галоид, кол-во жидкости внутри бомбы в 10—30 раз превышает обычное, и могут иметь место систематич. ошибки из-за неточного введения поправки на теплоту растворения CO_2, которая составляет 5—20 *кал*. Процесс растворения CO_2 в жидкости, находящейся внутри бомбы, исследовался при условиях, близких к опытным, с целью определения скорости установления равновесия между газообразной и жидкой фазой. Бомба наполнялась смесью $CO_2 + O_2$ переменного состава до давл. 31 *атм*, жидкость помещалась в ампулу, которая разбивалась при начале вращения. Давление измерялось через интервалы 15—30 сек. до 0,1 *атм*, постоянство давления в течение 5—10 мин. служило критерием достижения равновесия. Обнаружено, что время установления равновесия зависит от состава и объема газообразной и жидкой фазы, способа вращения бомбы и скорости вращения. Результаты измерений представлены графически. Рекомендуется вращать бомбу вокруг оси, перпендикулярной оси симметрии, со скоростью 10—12 об/мин, кроме того, производить за период вращения по крайней мере 3 полных оборота вокруг оси бомбы. При 10 *мл* жидкости время вращения должно составлять 2—3 мин. и при 30 *мл* 3—4,5 мин. В. К.

7235. Установка для поверки жидкостных и электрических термометров. Левин Л. С., Измерит. техника, 1955, № 2, 51—53

Описана установка для проверки жидкостных и электрич. термометров в диапазоне т-р от +100 до —60° методом сличения с образцовым прибором. Установка состоит из жидкостного термостата, в который помещаются образцовый и 6 поверяемых термометров. Постоянство т-ры поддерживается с точностью ±0,1° в течение 5—10 мин. Ю. Т.

7236. Малогабаритный вакуумметр. Эрлих Б., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1954, № 2, 18—19

Для измерения остаточного давления при вакуумной разгонке нефтепродуктов Ю. Я. Буркин предложил прибор, принцип работы которого заключается в изоляции некоторого кол-ва разреженного воздуха из системы в измерительном капилляре с последующим сжатием его столбом ртути постоянной высоты. Объем сжатого воздуха определяет степень разрежения в системе. Ю. Т.

7237. Высокочувствительный, термоионный, ионизационный манометр с магнитным полем. Конн, Даглиш (A thermionic ionization gauge of high sensitivity employing a magnetic field. Conn G. K. T., Daglish H. N.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 11, 412—416 (англ.)

Манометр (М) состоит из цилиндрич. анода диам. 30 *мм*, длиной 50 *мм*, сделанного из Mo-листа толщиной 0,1 *мм* и аксиального W-катода диам. 0,3 *мм*, помещенных между двумя катушками, создающими аксиальное магнитное поле, напряженностью до 250 *э*. У торцов анода установлены два диска, находящиеся под отрицательным потенциалом (от —20 до —60 *в*) относительно катода, которые препятствуют утечке электронов и являются коллекторами ионов. Чувствительность такого М из-за большой электронной плотности, создаваемой магнитным полем, может быть повышена в 100 раз по сравнению с обычным термоионным М. Показано, что при давлении ниже 10^{-4} *мм* рт. ст. ионный ток изменяется линейно с давлением. Работа М зависит от взаимосвязи анодного напряжения, магнитного поля и тока эмиссии. Установлено, что оптимальные значения этих параметров, зависящих от геометрии деталей М, могут быть легко найдены, и дальнейшая работа М будет мало зависеть от величин параметров. Представлены характерные кривые, на основании которых истолковывается действие манометра. С. Ф.

7238. Простое предохранительное устройство для ртутных диффузионных насосов. Спиндел, Мак-Ларен (Simple safety device for Hg diffusion pumps. Spindel W., McLaren E. H.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 8, 830 (англ.)

При разбивании сосуда Дьюара со сжиженным газом, охлаждающим ловушку диффузионного ртутного насоса, пары ртути могут попасть в вакуумную систе-

му и испортить детали из металлов, взаимодействующих с ртутью. Для предотвращения этого рекомендуется устанавливать в дьюаре, в который погружена ловушка, терморегулятор, выключающий нагреватель диффузионного насоса при подъеме т-ры выше —60°. Датчик терморегулятора должен срабатывать только при полной утечке охладителя. И. Р.

7239. Мешалка с тефлоновым покрытием для вакуумной перегонки. Силверстейн, Гласбрук (Teflon-encased impeller for vacuum distillation. Silverstein R. M., Glassbrook C. I.), Chemist-Analyst, 1954, **43**, № 3, 82 (англ.)

Описана магнитная мешалка с тефлоновым покрытием для поддержания равномерного кипения при вакуумной перегонке. В тефлоновый брусок шаровой формы, соответствующей кривизне дна сосуда, запрессовывается магнит в стеклянной оболочке. Мешалки описываемого типа могут иметь различные параметры для сосудов всевозможных размеров. Д. Г.

7240. Электролизер для полярографических определений. Сочеванов В. Г., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 8, 992—993

Описано устройство электролизера. Н. С.

7241. Усовершенствование узла частоты развертки в осциллографической полярографии. Фаверо, Векки (Perfezionamento dell' apparecchiatura a sparpagliamento multiplo in polarografia oscillografica. Favero Paolo, Vecchi Enrico), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci., fis., mat. e natur., 1953, **15**, № 6, 415—419 (итал.)

Разработана схема для синхронизации частоты развертки с периодом капания капельного Hg-электрода в осциллографич. полярографии. Для синхронизации использованы резкие колебания силы тока в полярографич. цепи в момент отрыва капель, которые трансформируются в сигнальные электрич. импульсы, управляющие частотой развертки и обтюратором фотокамеры. Приведена подробная электрич. схема. Прибор предназначен для полярографич. изучения кинетики быстрых р-ций в р-рах. С. М.

7242. Недорогой мостик с прямым отсчетом для измерения проводимости. Тиссен, Уэрц (A direct-reading, inexpensive conductivity bridge. Thiessen G. W., Wertz J.), Chemist-Analyst, 1953, **42**, № 4, 91—92 (англ.)

Мостик собран из радиодеталей, питается от зуммера с частотой ~1000 *гц*. Равновесие моста определяется с помощью телефонных трубок. Я. Г.

7243. Портативный милливольтметр типа электрометра, работающий на переменном токе. Шмитт, Макферсон (An ac operated portable electrometer-type millivoltmeter. Schmitt Otto H., Macpherson Cullen H.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 9, 910—912 (англ.)

Описан милливольтметр, характеризующийся высоким входным сопротивлением и низким значением сеточного тока. В качестве электрометрич. лампы использован двойной триод типа 420A/5755, включенный по мостовой схеме. При силе анодного тока ~50 μa сеточный ток близок к 10^{-10} *а*. Таким образом, по своим характеристикам данный милливольтметр занимает промежуточное положение между ламповым вольтметром и электрометром. Для предохранения входной цепи от фона переменного тока вход шунтирован конденсатором емк. 0,01 $\mu ф$ с высоким сопротивлением утечке ($>5 \cdot 10^{10}$ *ом*). Пределы измерений — от 0 до ± 1050 *мв*. Устройство шкалы позволяет легко делать отсчеты до 1 *мв*. Прибор содержит 6 электронных ламп и 2 барретера. Стабильность показаний при 24-часовой работе $\pm$ 2 *мв*. Максим. дрейф при резких изменениях т-ры не превышал 4 *мв/час*. Г. Т.

7244. Устройство для растягивания шкалы самопишущего потенциометра. Граттидж (A scale expander for a recording potentiometer. Grattidge W.), Rev. Scient. instrum., 1954, **25**, № 10, 1034—1035 (англ.)

Описана приставка, позволяющая превратить самопишущий потенциометр с пределами измерений 0—10 и 0—25 *мв* в прибор с диапазоном 0—1, 0—2, 0—5 и 0—10 *мв*. Прибор может быть приспособлен и для пределов 0—0,5 *мв*, но тогда возникают значительные искажения. В схеме приставки работает один пентод типа 6AG5. Приспособление сконструировано автором для точного измерения разностей т-р посредством двух термопар без встречного включения последних. Автор отмечает, что использование приставки повышает точность измерения разности т-р с 4 до 0,5°. Г. Т.

7245. Автоматическое нахождение кривой распределения величины частиц дисперсных систем путем фотоэлектрического подсчета (Предварительное сообщение). Нассенштейн [Automatische Größenanalyse disperser Systeme durch photoelektrische Abtastung (Vorläufige Mittellung). Nassenstein H.], Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 1, 38—39 (нем.)

Микрофотография контролируемой дисперсной системы (пленка или пластинка, на которых изображения частиц прозрачнее фона) в спец. приборе «просматривается» параллельными рядами счетным фотоэлектрич. устройством из нескольких фотоэлементов. С помощью реле и других приспособлений получают непосредственно данные для интегральной кривой распределения частиц (по их величине). Подсчет диапозитива 9 × × 12 *см* занимает 2 мин. Средняя ошибка (10 параллельных измерений) менее 1%, максим. ~2%. Частицы особых форм (палочки, иглы) не пригодны для подсчетов. Устройство прибора не описано. Л. Б.

7246. Новый усовершенствованный прибор для получения гидрозолей металлов по методу Бредига. Коларов (Ein neuer verbesserter Apparat zur Gewinnung von Metallhydrosolen nach der Methode von Bredig. Kolarow Nikola), Докл. Болгар. АН, 1953 (1954), **6**, № 2, 21—24 (нем.; резюме русс.)

Получение гидрозолей металлов по Бредигу затрудняется неустойчивостью электрич. дуги между металлич. электродами в жидкости. Чтобы получить непрерывную дугу, предлагается соединить один из электродов с электромагнитной вибрационной мешалкой, сообщающей ему осевое колебательное движение. И. С.

7247. Реология поверхностных пленок. II. Поверхностный реометр для измерения крипа пленки при постоянном напряжении сдвига. III. Новый тип поверхностного реометра с электромагнитным приводом. Инокути (Rheology of surface films. II. A surface rheometer for measuring the film creep under constant shear stress. III. A new type of surface rheometer using electromagnetic driving technique. Inokuchi Kiyoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 4, 203—207; № 7, 432—435 (англ.)

Сообщение II. Сконструирован прибор для измерения (при постоянном напряжении сдвига) развивающейся во времени деформации (крипа) поверхностных пленок. Основной частью прибора, как и в ранее описанной автором установке (Сообщение I, РЖХим, 1955, 5377), является кольцо, подвешенное на торзионной нити. С помощью электромотора с передачей, управляемой фотоэлектрич. устройством, торзионная головка, на которой подвешена нить, автоматически поворачивается на тот же угол, что и кольцо. Поэтому угол закручивания нити остается постоянным, и поворот

ХИМ

кольца является мерой деформации пленки при постоянном напряжении. Приведены примеры измерений крипа пленок белков.

Сообщение III. Описана конструкция поверхностного реометра для реологических измерений в поверхностных пленках. На тонкой медной полоске подвешены опускаемый на поверхность жидкости платиновый цилиндр диам. 3,0 и высотой 0,3 *см*, зеркальце для отсчета угла поворота цилиндра и рамка с тонкой обмоткой. Рамка вращается в зазоре между полюсами постоянного магнита и железным цилиндром, как в гальванометре д'Арсонваля. На рамку подается ток от потенциометра. Напряжение в поверхностной пленке на жидкости пропорционально силе тока, деформация — углу поворота цилиндра. Пределы измеряемого прибором напряжения 0,03—10 *дн/см*, стандартное отклонение в ряде измерений не более 2%. И. С.

7248. Теория колебаний цилиндрического вискозиметра. Ибрагим, Кабиль (The theory of an oscillating cylinder viscometer. Ibrahim Ali A. K., Kabiel Abdel Monem I.), Z. angew. Math. und Phys., 1954, **5**, № 5, 398—408 (англ.; резюме нем.)

Теоретически рассматривается периодич. движение жидкости в пространстве между двумя вертикальными коаксиальными цилиндрами, когда внутренний цилиндр укреплен на торзионном подвесе, а внешний совершает вынужденные колебания. Результаты численного решения ур-ний движения и расчетов вязкости согласуются с эксперим. данными. При различных константах жидкости и аппаратуры вычерчены кривые, выражающие зависимость θ_0/φ_0 и V_{-d}/φ_0 от частоты. Здесь θ_0 и φ_0 — соответственно амплитуды внутреннего и внешнего цилиндров, V_{-d} — скорость жидкости вблизи поверхности внутреннего цилиндра. Обсуждается влияние плотности жидкости и резонансных эффектов на движение системы. В. Ц.

7249. Диализатор для одновременной работы с несколькими образцами. Дерум, Смит, Джеттон (Simple multiphe-sample dialyzer. Durrum E. L., Smith Ellizabeth R. B., Jetton Mera R.), Science, 1954, **120**, № 3127, 956 (англ.)

Описан диализатор для одновременной работы с большим числом образцов. На вертикальный вал посажена пластина из нержавеющей стали с приспособлениями для закрепления 25 целофановых мешочков. Скорость вращения вала 12 об/мин. Внешняя жидкость заливается в стеклянный сосуд диам. 20 *см*. М. Я.

7250. Кислородно-водородная горелка для определения серы в маслах для капельной смазки. Гранателли (Oxyhydrogen burner for deterimination of sulfur in drip oils. Granatelli Lawrence), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 266—269 (англ.)

Описана установка для определения малых конц-ий S в продуктах переработки нефти. В-во вводят через капиллир непосредственно в пламя кислородно-водородной горелки пламенного фотометра Бекмана. Окислы S поглощают 3%-ной H_2O_2, и S определяют в форме $BaSO_4$. Скорость сожжения 24 *мл/час*; сожжение образцов, содержащих большее кол-во S, можно вести быстрее. Среднеквадратичная погрешность определения при 0,006—0,112% S составляет от $\pm$ 0,001 до $\pm$0,004%. Приведена методика работы. Н. С.

7251. Переносный газоанализатор для определения содержания паров бензина в воздухе. Занченко В., Вольпе С., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1954, № 6, 25—27

Переносный электрич. газоанализатор, разработанный ВНИИТБ, позволяет определять содержание паров бензина в воздухе при конц-иях 0,1—3,0 *мг/л*. С помощью мостовой схемы измеряется сопротивление раскаленной Pt-нити, помещаемой в атмосферу отобранного газа. Изменение сопротивления нити происходит за счет повышения ее т-ры при р-ции на ее поверхности. Точность определения 10%. В. Б.

7252. Аппарат для отбора проб газа под высоким давлением. Стец (Aparat do pobierania próbek gazu pod wysokim ciśnieniem. Stec Aniela), Nafta, 1953, **9**, № 4, 95—97 (польск.)

Описывается аппарат для отбора проб газа из скважины или газопровода, находящегося под высоким давлением, а также способ отбора проб в аспираторы или стальные баллоны. A. Hulanicki

7253. Лабораторный расходомер для широкого диапазона скоростей. Тодхантер, Вулстенхолм (A multi-range laboratory flowmeter. Todhunter K. H., Wolstenholme B.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 1, 35 (англ.)

Предложен расходомер для широкого диапазона скоростей, в котором капилляр заменен краном; падение давления в кране регулируется поворотом пробки. Рукоятка крана снабжается длинным указателем и шкалой. Ю. Т.

7254. Модификация чашки Конвея. Урих (Modifikation der Diffusionskammer nach Conway. Urich Klaus), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 19, 457 (нем.)

Предлагается модификация чашки Конвея, заключающаяся в том, что в крышке проделывается отверстие диам. ~1 *мм*, позволяющее вводить щелочь без открывания крышки; после введения щелочи отверстие закрывается стеклянной пластинкой на смазке. Это усовершенствование уменьшает ошибку метода до 1%. А. Ю.

7255. Лабораторный циклоконцентратор. Дюселье (Cyclo-concentrateur de laboratoire. Ducellier Gilbert), Chim. analyt., 1954, **36**, № 1, 18—19 (франц.)

Предлагаемый прибор позволяет концентрировать до десятой доли первоначального объема жидкости, подобные молоку, виноградным суслам, сахарным р-рам и пр., которые при обычном способе упаривания либо полимеризуются, либо карамелизуются вследствие местных перегревов. Интенсивная циркуляция концентрируемых жидкостей, вызывающая гомогенизацию массы и препятствующая приставанию частичек к стенке прибора, а также приспособления, создающие условия выпаривания тонких слоев жидкостей, устраняют выше указанные помехи. Все это благоприятствует значительному возрастанию скорости выпаривания. Приведен рисунок прибора. П. А.

7256. Новый прибор для определения точки плавления. Вестербург (Ein neuer Schmelzpunktbestimmungsapparat. Westerburg G.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1954, **94**, № 24, 544—545 (нем.)

Прибор (II) представляет собой видоизмененный П Тиля, в котором, для устранения неравномерно нагретых потоков жидкости, на вертикальной трубке сделано сужение, где происходит перемешивание нагретой в боковой трубке жидкости. В это сужение с небольшим зазором должен проходить термометр. Жидкость, пройдя сужение, попадает в грушевидное расширение, куда впаяны две трубки для помещения капилляров с пробой. Впаянные трубки своими концами подходят к шарику термометра. В качестве бани рекомендуется р-р сульфата калия в серной к-те (3 + 7) в кол-ве 55—65 *мл*. Р-р остается в П без изменения в течение многих месяцев. Нагрев р-ра производят в отростке, соединяющем нижнюю часть грушевидного расширения с вертикальной трубкой выше сужения. В П можно приблизительно определять т-ру субли-

мации. П также пригоден для микроопределения т-ры кипения. Г. П.

7257. О капиллярном методе определения температуры плавления по Расту в модификации Кофлера. Рицциолли (Studien zur Schmelzpunktsbestimmung nach der für den Koflerschen Mikroheiztish modifizierten Kapillarmethode von Rast. Rizzolli Othmar), Mikrochim. acta, 1953, № 4, 401—409 (нем.; резюме англ., франц.)

При определении т-ры плавления по Кофлеру с применением алюминиевого блока и нагревательного столика хотя и были получены более точные результаты, чем по методу Раста, но все же данные не всегда однозначны. Автором предложен модифицированный прибор Кофлера, где т-ра измеряется термопарой. Для сравнения применяются жидкости: вода в интервале 80—115°; ксилол 115—155°; пропилбензол 155—180°. Точность зависит от скорости подъема т-ры, причем автор указывает, что ее следует каждый раз подбирать в зависимости от свойств препарата. Желательно вести нагревание менее чем на 0,3 град/мин. На точность результатов оказывает влияние величина диаметра капилляра. Приведена таблица определения т-ры пл. нафталина в 3 капиллярах одного диаметра. При скорости подъема т-ры 0,1—0,8 град/мин. колебание т-ры плавления достигает ~2°. М. Ш.

7258. Об улучшении прибора Сокслета для экстрагирования. Шварц (Über eine Verbesserung der Soxhlet-Extraktionsapparatur. Schwarz K.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1954, **99**, № 6, 464—467 (нем.)

В обычный прибор Сокслета введен стеклянный кран, закрывающий трубку для стока. Прибор имеет следующие преимущества по сравнению с обычным: устранение соприкосновения р-рителя с влагой воздуха, исключение возможности потерь жидкости при перемене колбы, легкая регулировка нормального режима стока жидкости, удобство работы с несколькими приборами на одном нагревателе, незначительные потери р-рителя даже при работе с эфиром. Для избежания загрязнения экстракта смазкой крана автор предлагает использовать для этой цели графит. И. Х.

7259. Новая лабораторная дистилляционная установка. Пфейль (Moderne Destillations-Anlagen im Laboratorium. Pfeil E.), Chem. Labor und Betrieb, 1954, **5**, № 2, 63—67 (нем.)

Описана разборная дистилляционная установка. Набор составных частей, имеющих стандартные соединения, позволяет использовать эту установку для различных целей, в частности для периодич. дистилляции без особо точного разделения. Введением разделительных колонн разных размеров (диам. до 80 *мм* и длиной 1000 *мм*) достигается более тщательное разделение. Введение спец. частей делает возможным непрерывную перегонку воды, одновременное экстрагирование и разделение полученного экстракта фракционированной перегонкой или разделение парообразных смесей фракционированной конденсацией. Максим. емкость перегонного куба 25 *л*. Нагревание электрич., газовое или паровое. П. Х.

7260. К стандартизации в лабораторной дистилляции. I. Определение основных понятий. Крелль (Zur Normung in der Laboratoriumsdestillation. I. Definition der Grundbegriffe. Krell E.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 8, 452—455 (нем.)

Автор указывает на неопределенность многих терминов современной техники дистилляции и предлагает в качестве стандартных ряд определений по двум группам терминов: 1) основные определения и 2) аппаратурные определения. И. Х.

7261. Испытание бидистиллятора для получения воды высокой чистоты, не содержащей пирогенных веществ. Йоб,[1] Цельнер (Prüfung eines Bidestillators zur Gewinnung von reinstem, pyrogenfreiem Wasser. Job C., Zellner H.), Pharmaz. Ind., 1955, **17**, № 4, 161—163 (нем.)

Описан бидистиллятор для бидистилляции воды без повторного нагрева; вторая дистилляция осуществляется в вакууме с использованием первоначально поданного тепла. Аппарат представляет собой цилиндр, разделенный по вертикали на 3 секции. Нижняя часть, в которую подают воду (с двумя электродами у дна), нагревается однофазным переменным током 220 *в*. Пар поступает в змеевик, находящийся во 2-й секции, где создается вакуум; конденсат стекает в открытый сосуд под змеевиком; образующийся в вакууме пар поступает в холодильник, находящийся в верхней части прибора; конденсат стекает через отводную трубку в приемник, где также сохраняется вакуум. Проверка прибора на пробах, содержащих пирогенные в-ва, дала хорошие результаты. Н. С.

7262 П. Приспособление для нанесения покрытия на полые стеклянные изделия. Кюблер (Vorrichtung zum Überziehen von Hohlglaskörpern. Kuebler Robert Adolf) [General Electric Co.]. Пат. ГФР 895626, 5. 11. 53 [Glastechn. Ber., 1953, **26**, № 12, 59 (нем.)]

Приспособление для осаждения дымовых частиц на внутренней поверхности полых стеклянных изделий состоит из держателя для колбы и вставляемой в колбу горелки. Последняя снабжена насадкой для подачи и нагревания легко испаряющейся жидкости, сгорающей с образованием дыма. На противоположных концах насадки находятся наклонные вылеты, через которые горючий газ подводится таким образом, что образующийся при его горении дым распространяется концентрич. струйками по направлению к стенкам колбы. С. И.

7263 П. Усовершенствования в разрядных лампах с низким давлением ртутных паров (Improvements in or relating to low-pressure mercury vapour discharge lamps) [N. V. Philips Gloeilampenfabrieken]. Инд. пат. 49936, 20.11.53

Люминесцентное покрытие с красным свечением делается в лампах из магниевого арсената. Отношение между магнием и пятиокисью мышьяка берется в пределах от 4 : 1 до 10 : 1. Покрытие активируется марганцем в кол-ве от $1 \cdot 10^{-3}$ до $10 \cdot 10^{-3}$ атомов на один атом магния, а также другим люминесцентным слоем, наносимым на это покрытие. В. К.

7264 П. Устройство для выращивания монокристаллов кварца. Собек (Apparatus for growing single crystals of quartz. Sobek Andrew R.) [Clevite Corp.]. Пат. США 2674520, 6.04.54

Устройство для выращивания монокристаллов кварца состоит из автоклава, содержащего кремнеземистую жидкость и располагающегося внутри автоклава поддерживающего устройства для затравок. Указанное устройство выполняется из листового металла в виде жолоба U-образного сечения с двумя продольными пазами в боковых стенках, в которые заводятся затравочные пластины кварца. И. Р.

7265 П. Электрический вискозиметр. Бойл, Берн (Electrical viscometers. Boyle A. R., Byrne T.) [Dobbie McInnes, Ltd.]. Англ. пат. 692035, 27.05.53 [Brit. Abstrs, 1953, Ser. C, part 12, 527 (англ.)]

Изменение коэфф. вязкости вызывает изменение т-ры исследуемой жидкости. Коэфф. вязкости измеряется изменением силы тока, необходимого для восстановления первонач. стандартной т-ры жидкости. Ю. Т.

7266 П. Прибор для контроля концентрации химических растворов. Пеппард, Наттинг (Anordning för kontrolle av n kemisk lösnings koncen-

tration. Peppard D. M., Nutting E. G., Jr) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Швед. пат. 140834, 16.06.53

Описано устройство прибора для регулирования и контроля конц-ии хим. р-ров. Прибор состоит из сосуда с тремя отделениями, в одном из которых вмонтированы 2 электрода. Последние соединены с контролирующими конц-ию электролита аппаратами, ламповым реле и электромагнитом. При конц-ии выше определенного значения р-р, поступающий в сосуд с электродами, свободно перетекает в нижний сосуд-сборник и далее следует по своему назначению. Если же конц-ия поступающего р-ра ниже требуемой величины, то магнит закрывает доступ р-ра в сборник и направляет его в третий сосуд, в котором имеется запас соли (или др.), в котором р-р пополняет свою конц-ию. Как только конц-ия достигает своего нормального значения, р-р снова начинает поступать в сборник. М. Г.

7267 П. Анализ или контроль окислителей или восстановителей в жидкостях электрическим методом. Маркс (Electrical determination or control of oxidizing or reducing substances in liquids. Marks Henry Clay) [Wallace and Tiernan Co., Inc.]. Канад. пат. 502142, 4.05.54

Патентуется способ лабор. и производственного автоматического, непрерывного и точного определения активного Cl в водн. р-рах, пригодный также для Cl в форме дихлорамина, NCl_3 или их смесей и заключающийся в непрерывном полярографич. определении J, выделяющегося из иодистой соли, приливаемой к контролируемому р-ру. При лабор. определениях р-р иодистой соли KJ добавляют к последовательным порциям контролируемого р-ра, имеющим pH 3,5—5 (применение буферного р-ра). После завершения р-ции (интервал не менее 1 мин.) смесь направляют в деполяризационную электролитич. ячейку с поляризованным катодом; конц-ию активного Cl определяют по величине тока в ячейке. Производственный контроль возможен для конц-ий 0—50 ч. (и не свыше 180) на тысячу. pH р-ров должен быть в пределах 3,5—4,5. Конц-ия р-ров иодистой соли должна быть примерно эквивалентна конц-ии активного Cl. Л. Б.

См. также: Спектроскоп 6084, 7053, 7059. Масспектроскопия 6111. Рентгеноскопия 6184; 2070Бх. Радиоспектроскопия 6157, 6158. Электронная микроскопия 6234. Сжимаемость газов 6297. Вязкость 6305. Радиохимия 6333, 6337, 6338. Калориметрия 6366, 6367. Электрохимия 6488—6490, 6517, 6519, 7043, 7049, 7050, 7052. Адсорбция 6541. Хроматография 6548. Др. вопр. 6558, 7151; 2008Бх, 2031Бх, 6111Бх

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

7268. От пробирки к производству. Отт (Du tube à essai à l'usine chimique. Ott Emil), Chimie et industrie, 1953, **70**, № 3, 540—549 (франц.)

Доклад научного директора фирмы Hercules Powder Company на XXVI Международном конгрессе промышленной химии в июне 1953 г. в Париже, в котором освещается применяемый в США метод эффективного внедрения результатов научно-исследовательских работ в хим. пром-ть. Т. К.

7269. Особо важные вопросы в области химических наук. Смяловский (Zagadnienia szczególnie ważne w zakresie nauk chemicznych. Śmiałowski Michał), Nauka polska, 1954, **2**, № 3, 125—135 (польск.)

Перечислены наиболее важные для народного хозяйства Польши и подлежащие первоочередному исследованию вопросы химии и хим. технологии: добыча каменного и бурого угля и получение продуктов их переработки; добыча нефти, природного газа и получение продуктов крекинга; использование отечественных запасов серы и содержащих серу газов; модернизация произ-ва фосфорных удобрений на отечественном сырье и разработка методов получения новых удобрений; переработка отечественных запасов поташа в высококачественные калийные удобрения; произ-во связанного азота; интенсификация содовой промышленности; произв-во полуфабрикатов для красителей и лекарственных веществ; электролитическое произв-во алюминия, хлора, фтора; произв-во этилена, ацетилена, искусственных волокон, дубителей, жиров, мыла и т. д. Приведено обоснование их актуальности. Т. А.

7270. Производство соли для химической промышленности. Ока (塩と化學工業．岡俊平)，電氣化學，Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 8, 406—410 (япон.)

7271 Международная ассоциация фабрикантов суперфосфата.— (Association internationale des fabricant de superphosphate.—), Ind. chim., 1954, **41**, № 438 1—16 (франц.)

Краткое изложение содержания 25 докладов по технич. проблемам произ-ва суперфосфата, а также серной и фосфорной к-т, прочитанных на конференции, происходившей в Кембридже 12—17 сентября 1953 г. А. И.

7272. Обзор химической промышленности Бельгийского Конго. Дюмортье (Les industries chimiques au Congo belge. Dumortier P.), Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 747—756 (франц.)

Приведен обзор хим. пром-сти. И. Р.

7273. Технологические вопросы связанные с применением микроэлементов. Никитин (Technological aspects of trace element usage. Nikitin A. A.), Advances Agron., New York, 1954, **6**, 183—197 (англ.)

7274 К. Минералы для химической промышленности. Джонстон (Minerals for the chemical and allied industries. Johnstone Sydney James, Wiley, Chapman, 1954, 692 p., 11.50 doll., 75 s.)

7275 К. Статистические методы в исследованиях и производстве, в частности, в химической промышленности. Изд. 2-е, перераб. Ред. **Дейвис** (Statistical methods in research and production, with special reference to the chemical industry. 2ed. revised. Davies Owen Lewis (ed.). XII + 292 p., ill., L., Oliver and Boyd, 1954, 28 sh.) (англ.)

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

7276. Поведение минеральной серы при дистилляции с внешним обогревом. Мазобелло (Comportamento dei minerali di zolfo nel trattamento per distillazione totale e riscaldamento indiretto. Maso-

bello Giovanni), Ind. mineraria, 1955, 6, № 1, 1—5 (итал.)

Дистилляция (Д) из осадочных пород начиналась при т-ре много ниже т-ры возгонки, вследствие высокой упругости паров S и влияния присутствующих в процессе газовых компонентов. Максим. т-ра, необходимая для возгонки всей S, была различной в зависимости от размера частиц, плотности породы и характера распределения S в массе исходного материала. Д S, содержащейся в известняке, мелке или мергеле, сопровождалась рядом побочных процессов различной интенсивности. Испытания десяти различных минералов показали, что кол-во выделяющегося при Д газа и кол-во S, связанной в твердом остатке, т. е. металлургич. потери процесса, увеличиваются с повышением т-ры Д и увеличением содержания мелочи. Подача воздуха в муфель ускоряла процесс возгонки S. В случае Д вулканич. пород эмиссия газа и р-ция между S и пустой породой протекали менее интенсивно, в связи с чем сокращались потери S. Подача воздуха в муфель также ускоряла процесс возгонки S. Выход S составил от 94,2 до 98,2% всего содержания S. А. И.

7277 К. Сера и связанные с нею отрасли промышленности. Манджини (Zolfo e industrie collegate. Mangini Angelo. Bologna, R. Patron, 1954, 140 p., il., 1400 L.) (итал.)

7278 П. Способ получения серы из сероводорода. Катчпол, Каддингтон (Process for the recovery of sulphur from hydrogen sulphide. Catchpole W. M., Cuddington K. S.) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат 717483, 27.10.54 [Fuel Abstrs, 1955, 17, № 3, 41 (англ.)]

Газ, содержащий H_2S, смешивают с необходимым кол-вом SO_2; смесь пропускают через 2 слоя неподвижного катализатора, причем в первом при 300° или выше S получается в виде пара, а во втором при 150° S отлагается на катализаторе; во второй ступени применяют две камеры, работающие попеременно: в одной происходит р-ция, в другой — регенерация; перед поступлением во вторую ступень из газов выдел. S. Г. Р.

7279 П. Получение газов, содержащих сернистый и серный ангидриды (Production of gases containing sulphur dioxide and sulphur trioxide) [Badische Anilin- and Soda-Fabrik]. Англ. пат. 709640, 2.06.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 13148 (англ.)]

SO_2 получают при обжиге сернистых минералов. Газ после очистки и осушки подвергают каталитич. обработке с окислением SO_2 в SO_3. Тепло, выделяющееся в свободном виде в печи, в значительном кол-ве из горячих газов и при каталитич. р-ции употребляется для нагрева в теплообменнике до 700° побочных газов, находящихся под давлением 4—10 *атм*. Горячие сжатые газы подают в газовую турбину, где они расширяются. Е. А.

7280 П. Способ выделения сернистого ангидрида из газовой смеси поглощением ароматическим амином. Флеминг, Фитт (Sätt att utvinna SO_2 ur en gasblandning innehållande SO_2 genom absorption med en aromatisk amin som absorptionsmedel. Fleming E. P., Fitt T. C.) [American Smelting and Refining Co.]. Швед. пат. 146111, 13.07.54

Патентуется способ выделения SO_2 из газовой смеси адсорбцией р-ром ароматич. амина (**I**), десорбцией SO_2 из поглотителя отгонкой, промывкой отогнанного SO_2 для отделения увлеченного **I** и разделением промывной жидкости перегонкой. При этом тепло погонов используется для десорбции SO_2 из **I**, а выделенный **I** возвращается на адсорбцию. Предлагается изменение схемы процесса, по которой выделение **I** из промывной жидкости производится до ее перегонки и выделенный из нее **I** направляется прямо на адсорбцию. К. Г.

7281 П. Аппарат для производства обжигом газов, содержащих двуокись серы (Apparatus for the production of gases containing sulphur dioxide by roasting) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 708403, 15.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii614—ii615 (англ.)]

Предварительно измельченную серную руду обжигают в слое материала, поддерживаемого в псевдоожиженном состоянии воздухом, подаваемым для обжига, и газами, полученными при сильно экзотермич. р-ции, причем избыток тепла отводится с помощью теплообменников, вмонтированных в наружные стенки камеры обжига, а также разделяющих камеру на секции. Г. Р.

7282 П. Усовершенствование каталитического метода получения серной кислоты из влажных газов. Циреи (Perfectionnements apportés aux procédés pour la production d'acide sulfurique par catalyse de gaz humides. Zieren A.). Франц. пат. 1051463, 15.01.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 5, 957 (франц.)]

Для предотвращения конденсации H_2SO_4 в контактном аппарате, в случае применения влажных газов, содержащих SO_2, поддерживают т-ру охладительных поверхностей аппаратов выше т-ры конденсации газообразной H_2SO_4. Для этого используют теплоту, которая получается при р-ции образования SO_2 или SO_3 над катализатором. Ю. М.

7283 П. Процесс и аппаратура для производства серной кислоты. Сальсас-Серра (Process of and apparatus for producing sulphuric acid. Salsas-Serra Francisco). Англ. пат. 698016, 7.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 10, 6085 (англ.)]

В верхней части реакционной башни, выполненной из стальных листов, распыляют H_2SO_4 крепостью >80%, содержащую > 4% N_2O_3 (в виде HNO_2 или $NOHSO_4$). Часть к-ты (10—20%) образует на внутренней стенке башни антикоррозионный защитный слой. Нижняя часть башни заполнена насадкой — кольцами Рашига. Перед входом в реакционные башни газы, содержащие SO_2, проходят две башни Гловера. В 1-й башне происходит полная денитрация и частичное концентрирование к-ты, а во 2-ой частичная денитрация. Между 1-й и 2-й башнями Гловера газы могут быть охлаждены. Стальная обшивка реакционных башен в местах, где она может быть корродирована к-той, защищена тонким слоем спец. стали, содержащей 18% Cr и 8% Ni. К. К.

7284 П. Способ и аппаратура для производства серной кислоты. Гуарески, Буссети, Петтенати (Process and apparatus for the manufacture of sulphuric acid. Guareschi P., Busseti G. M., Pettenati L.). Австрал. пат. 155044, 18.02.54 (англ.)

Способ интенсивного камерного или башенного произ-ва H_2SO_4 отличается тем, что SO_2 поглощается нитрозой при низкой т-ре, после чего все р-ции протекают с большой скоростью в жидкой фазе и практически без выделения газообразных продуктов р-ций; дополнительными условиями для этого являются: в каждом объеме реакционного пространства соотношение SO_2 к окислам N (в пересчете на N_2O_3) должно составлять от 1 : 1,5 до 1 : 2,5 или меньше; нитроза должна содержать минимум 75%, предпочтительно 78—80% или более H_2SO_4. Г. Р.

См. также: 7599

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

7285. Производство аммиака из газов сланцеперегонных заводов в Швеции. Грайндрод (Ammonia from Swedish shale oil gases. Grindrod John), Fertiliser and Feeding Stuffs J., 1955, **42**, № 7, 297—300 (англ.)

Описан строящийся в Кварторне з-д производительностью 24 000 *т/год* NH_3, который будет работать по следующей схеме: конверсия углеводородов водяным паром, конверсия CO, компрессия, водн. очистка от CO_2 (30 *ат*), аммиачно-медная очистка (120 *ат*), синтез (300 *ат*). NH_3 будет отправляться на действующий и расширяемый з-д в Копинге для переработки в HNO_3 и гранулированную известково-аммиачную селитру (I), содержащую 20,5% N. Для получения I смешивают конц. р-р NH_4NO_3 с тонкоизмельченным известняком, полученную пульпу гранулируют, сушат гранулы во вращающейся барабанной сушилке и сортируют их на вибрационных ситах. Потребление I в Европе в 1952—1953 гг. составляло ~600 тыс. *т* связанного N.

Г. Р.

7286. Равновесное давление паров аммиака и двуокиси углерода над растворами карбоната и бикарбоната аммония. Эгалон, Ванхилле, Виллеменис (Tensions de vapeur de l'ammoniac et de l'anhydride carbonique en équilibre avec les solutions de carbonate et de bicarbonate d'ammonium. Egalon, Vanhille, Willemyns), Ind. chim., 1954, **41**, № 447, 293—298 (франц.)

Определены парц. давления NH_3, CO_2 и H_2O при 20—50° над р-ром $(NH_2)_2CO_3$ — NH_4HCO_3, применяемым для улавливания NH_3 из газов регенерации медного р-ра. Полученные данные согласуются с вычисленными по ур-нию Клаузиуса — Клапейрона. На основании результатов данной работы и работы Бэджера и Уильсона выведены ф-лы для расчета давления паров в зависимости от состава р-ров и т-ры. Приведен пример расчета потерь NH_3 при регенерации медного р-ра и влияния т-ры на потери. Дана схема прибора для определения парц. давления газов и паров над р-ром $(NH_2)_2CO_3$ — $NaHCO_3$.

Г. Р.

7287. Очистка закиси азота. Сойка (Čištění kysličníku dusného. Sojka J.), Chem. průmysl., 1955, **5**, № 1, 33—35 (чеш.)

Описан способ очистки N_2O от остальных окислов путем промывки его насыщ. р-ром $FeSO_4$ (на холоду под давл. 12 *ат*) с последующей адсорбцией на силикагеле при 60—75 *ат*, после чего N_2O осушают над P_2O_5. К-во NO_2 при этом падает с 45,8 до 0,51 *мг/м*³, кол-во NO с 5,3 до 0,9 *мг/м*³ или даже меньше. Дана схема. Библ. 13 назв.

З. Б

7288 П. Способ регенерации аммиака из маточного раствора, получаемого при производстве соды (Procédé de récupération de l'ammoniac contenu dans les lessives-mères de fabrication du carbonate de sodium) [Kali-Chemie A.-G.]. Франц. пат. 1058296, 15.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 957 (франц.)]

Для регенерации (из р-ра, содержащего NH_4Cl) применяют $Ca(OH)_2$ в виде пасты, изготовленной из порошка $Ca(OH)_2$ и воды или жидкости, выходящей из перегонных колонок. Пасту, в которой содержание CaO достигает максим. величины, вводят под соответствующим давлением в перегонную колонку при помощи спец. насоса.

Ю. М.

7289 П. Способ обессеривания аммиачной воды с большим содержанием сероводорода. Штоллер (Verfahren zur Entschwefelung von Ammoniakwasser mit hohem Gehalt an Schwefelwasserstoff. Stoller Paul) [F. J. Collin A.-G.]. Пат. ГФР 914849, 12.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 2978—2979 (нем.)]

Обессеривание аммиачной воды с высоким содержанием H_2S происходит в нейтрализаторе, в нагреваемой части которого выделяются CO_2 и H_2S, а в верхней ненагретой части отмывается выделившийся аммиак сырой аммиачной водой, которая подается в нейтрализатор сверху через распылительные насадки с т-рой ~ 85° и давлением порядка 3 *атм*.

Г. А.

7290 П. Метод получения безводной азотной кислоты. Клар (Verfahren zum Herstellen wasserfreier Salpetersaure. Klar Richard). Пат. ГФР 902730, 28.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6310 (нем.)]

Описано получение безводн. HNO_3 перегонкой в присутствии небольших кол-в нитратов двухвалентных катионов. Вначале к-та доводится до конц-ии 85—90%, а на второй стадии полностью обезвоживается. Нитраты можно вводить в форме твердых солей или прокаленных окислов.

А. М.

7291 П. Способ получения нитрилсульфонатов аммония (Procédé de préparation des nitrilosulfonates d'ammonium) [De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Франц. пат. 1042759, 3.11.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 2, 343 (франц.)]

На водн. р-р NH_4NO_2 и NH_4HSO_3 (или NH_4OH или другого соединения аммония, образующего с SO_2 NH_4HSO_3) действуют SO_2, поддерживая pH между 5 и 7. Получаемый в качестве побочного продукта нитрилосульфонат аммония отделяют от сульфоната гидроксиламина, при pH не ниже 5.

А. С.

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

7292. Столетие объединенных содовых заводов. Хофф (Le centenaire des Soudières Réunies. Hoff L.), Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 998—1001 (франц.)

7293 П. Удаление сульфата кальция из рассола-Окава (Removing calcium sulfate in salt making. Ohkawa Tadakichi) [Tokyo Shibaura Electric Co.]. Япон. пат. 2279, 22.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8501 (англ.)]

Предлагается способ удаления $CaSO_4$ из рассола, состоящий в том, что рассол конц-ей 13° Bé нагревается до 200° при давлении 15,80 *атм* и передается насосом высокого давления в автоклав, в котором находится (при 200°) расплав Sn-Cd (50 : 50). В результате на плаве отлагается весьма рыхлый осадок $CaSO_4$, который поднимается вверх автоклава и благодаря конвекции падает затем на дно автоклава и отделяется фильтрацией.

З. Л.

7294 П. Карбонат натрия. Ран (Sodium carbonate. Rahn Henry W.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2670269, 23.02.54

Предложен метод произ-ва $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ гидратацией Na_2CO_3 в присутствии органосульфатов, органосульфонатов или их водорастворимых солей.

И. А.

7295 П. Метод получения карбоната натрия Na_2CO_3 Беренс, Эбнер (Verfahren zur Gewinnung von Natriumcarbonat. Behrens Hans, Ebner Karl) [Rud. Otto Meyer]. Пат. ГФР 897243, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3305 (нем.)]

Предложен метод получения Na_2CO_3 из глауберовой соли воздействием CO_2 в присутствии водяного пара и восстановителя (пат. ГФР 744817)-

Процесс проводится в две ступени. В первой стадии процесса расплав глауберовой соли переводится в порошкообразную смесь Na_2SO_4 и Na_2S (I) (при отводе излишнего тепла). Во второй стадии ток газа устанавливается так, чтобы в верхней части реакционной камеры происходило окончательное превращение Na_2SO_4 в I. В нижнюю часть реакционной камеры там, где Na_2SO_4 разложен полностью и находится лишь I, вдувается перегретый водяной пар и происходит превращение I в Na_2CO_3. Метод характерен использованием отходящего тепла и применением низкой т-ры в 1-й ступени. Э. К.

7296 П. Бикарбонат натрия и хлористый аммоний. Муракоси, Ода (Sodium bicarbonate and ammonium chloride. Murakoshi Masahiko, Oda Kenichi) [Noguchi Research Institute Inc.]. Япон. пат. 1264, 26.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 5, 2997 (англ.)]

Предлагается способ получения $NaHCO_3$, по которому 1 *кг* водн. р-ра, содержащего NaCl (1,5 моля), NH_4Cl (5,1 моля) и NH_4HCO_3 (1 моль), обрабатывают NH_3 (1 моль). Р-р выдерживают в течение 1 час. при 35°, затем охлаждают до 0° и обрабатывают $NH_4CO_2NH_2$ (1,8 моля) и NaCl (4,5 моля), при этом кристаллизуется NH_4Cl (4,5 моля), не содержащий $NaHCO_3$. Фильтрат обрабатывают CO_2 для выделения $NaHCO_3$ и возвращают в цикл. А. С.

7297 П. Способ и установка для получения карбоната и бикарбоната аммония насыщением углекислотой аммиачной воды. Шмидт (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Ammoniumcarbonat und -bicarbonat durch Sättigung von Ammoniakwasser mit Kohlensäure. Schmidt Josef) [Fa. Carl Still]. Пат. ГФР 891686, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 11, 2467 (нем.)]

Исходную NH_3-воду последовательно пропускают через абсорбционную колонну (I) и абсорбер (II), снабженные охлаждающими приспособлениями. Отвод газа из II соединен с I. CO_2 пропускают в I и II в таком кол-ве, чтобы в I образовался р-р $(NH_4)_2CO_3$ с небольшим кол-вом NH_4HCO_3, а в II твердый NH_4HCO_3, благодаря полному насыщению р-ра. Дана схема установки. В. М.

7298 П. Приготовление безводной каустической соды. Джослин (Manufacture of anhydrous caustic soda. Joscelyne Francis M.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 500348, 2.03.54

Предлагаются способы получения безводн. NaOH (I) из его конц. р-ров, по которым вода из 80—95% р-ра I может быть удалена путем испарения ее с большой поверхности р-ра I при 200—300° при парц. давлении паров $H_2O < 600$ *мм* рт. ст. Процесс может проводиться без подвода тепла извне или же с затратой тепла в пределах 40 000—80 000 *ккал* на 1 *т* безводн. I. H_2O может быть удалена из 85—95% р-ра I распылением последнего при 250—300° или же смешением р-ра I с гранулированным безводн. I, над которым при перемешивании пропускают воздух для удаления H_2O. Для обезвоживания 90—92%-ного р-ра I достаточно 260—280°. Н. А.

7299 П. Способ производства порошкообразной или тонкоизмельченной едкой щелочи. Штауф (Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem bzw. fein verteiltem Atzalkali. Stauf Friedrich Wilhelm) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius and Brüning]. Пат. ГФР 917909, 12.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 13, 2979 (нем.)]

Р-р едкой щелочи с содержанием 60—70% гидроокиси охлаждается при перемешивании ниже своей точки плавления, причем возникают соединения, содержащие кристаллизационную воду. Такие р-ры могут быть также тонко распылены и в этом состоянии затвердевают, образуя гранулированные продукты, которые даже при продолжительном хранении не слипаются. Г. А.

7300 П. Способ удаления соединений серы из растворов щелочей. Фетари (アルカリ性溶液中の硫黄化合物の除去法. フェターリー R.C.), 日本化學總覽, Япон. пат. 1366, 2.04.53

Патентуется способ очистки р-ров щелочей от соединений серы с помощью окислителя в присутствии катализатора, состоящего из моноциклических или полициклических ароматич. соединений (типа хинона или танина), обладающих большей окислительной способностью, чем соединения серы, и имеющих в ядре группу OH. З. Л.

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

7301. Получение химических продуктов, свободных от мышьяка. Фреден, Ионашку (Prepararea chimicalelor libere de arsen. Freheden O., Ionaşcu F.), Rev. chim., 1954, 5, № 12, 619—623 (рум.; резюме русс.)

Приведены результаты опытов по очистке от As хим. продуктов с помощью $Fe(OH)_3$ в смеси с эквивалентным ему кол-вом NH_3 при т-рах, близких к 0°. Р-р $Fe(OH)_3$ с конц-ией 50 *г/л* приготовлялся из предварительно очищенного путем кристаллизации в воде $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. NH_3 предварительно очищался от As обработкой свежеосажденным $Fe(OH)_3$ и применялся в р-ре с конц-ией 2,4%. $Fe(OH)_3$ использовался при удалении As из HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, H_2S, Zn, Pb обычными известными методами и давал положительные результаты. Я. М.

7302. Получение водорода каталитической конверсией природного газа с водяным паром. Оболенцев Р. Д., Рождественский В. П., Еньков Ю. В., Усов Ю. П., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1954, № 8, 133—146

Изучена в лабор. условиях конверсия природного газа ($CH_4 \sim 95$—96%, $C_2H_3 + C_3H_8 + C_4H_{10} \sim 1\%$, $N_2 \sim 3\%$) с водяным паром при молярных соотношениях пар: газ $\sim 2:1$ и $3:1$ над активированным никелевым катализатором под атмосферным давл. при 500—800° и объемной скорости (объем газа на объем катализатора за 1 час) 440 – 17350. При объемной скорости 500 -1000 и 700—800° достигается практически равновесная конверсия CH_4. Кинетика конверсии хорошо описывается обобщенным ур-нием $\ln(p_н - p_к)/(p - p_к) = a\tau^b$, где $p_н$, $p_к$, p — начальное, конечное и в момент времени τ парц. давления CH_4 в *мм* рт. ст.; a и b — кинетич. параметры процесса; τ — условное время контакта в сек. Скорость процесса (выраженная в *мм/сек*) $dp/d\tau = v = (p - p_к)ab^{\tau-1}$. Активирование катализатора производили пропусканием H_2 при 550—600° в течение 4—6 час. 240-часовой опыт показал возможность применения неактивированного катализатора. Во время опыта вначале особенно интенсивно выделялся H_2S. Отложение углерода в зоне предварительного подогрева можно предотвратить загрузкой в нее форконтакта. Проведены предварительные опыты с газом, содержащим большие кол-ва C_2H_6, C_3H_8 и C_5H_{12}. Г. Р.

7303. Новая установка фирмы Société Carbochimique в Тэртре для производства водорода из углеводородных газов. Минетти (La nouvelle instal-

lation de production d'hydrogène, à partir des hydrocarbures gazeux à la Société Carbochimique à Tertre. Minetti P. H.), Rev. Soc. roy. belge ingenieurs et industriels, 1955, № 2, 103—104 (франц.)

Установка в Тэртре (Бельгия) работает по способу Монтекатини (Италия). Газообразные углеводороды CH_4 (главным образом), C_2H_4, C_2H_6, полученные из коксового газа, увлажняются в колонне; смесь их с водяным паром подогревается в теплообменнике и поступает в печь для крекинга с никелевым катализатором, причем при входе добавляется O_2; р-ция протекает при 850° без образования сажи; органич. соединения S превращаются при этом в H_2S. Степень конверсии углеводородов в H_2, CO и CO_2 составляет 98—99%. Теплота р-ции используется для получения пара (18 *ат*) в I котле-утилизаторе и для подогрева поступающего газа в теплообменнике. Частично охлажденный газ поступает на конверсию CO, которая происходит при 420° над катализатором из окиси железа. Теплота конвертированного газа используется во II котле-утилизаторе и в экономайзере для подогрева питательной воды. После экономайзера газ поступает в колонну для конденсации водяного пара. Выход H_2, содержащего 0,2% CH_4, составляет 2,5—2,7 $м^3/м^3$ переработанного CH_4; расход O_2 0,6 $м^3/м^3$. Установка дает H_2 в кол-ве, достаточном для произ-ва 50 *т/сутки* NH_3. Г. Р.

7304. Производство перекиси водорода. Абельо (Industria del agua oxigenada. Abelló Juan), Monit. farmac. y terap., 1955, 61, № 1602, 83—88 (исп.)

Дан обзор физ. и хим. свойств H_2O_2 и методов ее получения. З. Б.

7305. Амальгама натрия как первичный продукт. Николаи (L'amalgame de sodium comme matière première. Nicolaï H. W.), Chimie et industrie, 1955, 73, № 6, 1149—1158 (франц.)

Дан обзор применения амальгамы натрия для получения металлич. Na и ряда его производных: CH_3ONa, $NaClO_2$, $Na_2S_2O_4$, Na_2S, Na_2O_2, $(COONa)_2$, HCOONa и др. Особенное внимание обращено на получение перекиси водорода и гидразобензола. Библ. 4 назв. Ю. М.

7306. «Сухой» гидролиз карбида кальция. Стрижевский И. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та автоген. обработки металлов, 1955, вып. 2, 112—131

При сухом гидролизе CaC_2 тепло, выделяющееся при р-ции, отводится за счет нагрева и испарения избытка воды. Приведены тепловые и материальные балансы сухого генератора и генератора системы «карбид в воду», из которых следует, что в сухом генераторе: 85% выделившегося тепла отводится с водяными парами; расход воды на отвод тепла р-ции в 8,3 раза меньше; образуется смесь 20% C_2H_2 с 80 об.% водяного пара. Расчеты проверены опытами, проведенными в сухом генераторе, в корпусе которого, установленном с уклоном 1°, вращается барабан с отверстиями диам. 3 *мм* (350—400 на *дм*). В барабан шнеком подается CaC_2 (29—68 *кг/час*) с грануляцией 2—8 в 8—15 *мм* и выходом C_2H_2 240—250 *л/кг*; вода поступает по трубе через центробежные распылители; внутри барабана укреплены щетки, счищающие со стенок и отверстий образующуюся пушонку $Ca(OH)_2$, которая ссыпается через отверстия и перемещается шнеком к выходу из генератора. Выходящий из генератора C_2H_2 проходит промыватель-конденсатор со слоем проточной воды и осушитель со слоем $CaCl_2$ и войлочным фильтром. Давление в генераторе 160—200 *мм* рт. ст., т-ра газа 90—95°, т-ра в слое карбида 140—145°. Производительность генератора находится в прямой зависимости от кол-ва подаваемой воды; расход воды 0,87—1,11 *кг/кг* карбида. Пушонку необходимо непрерывно удалять из зоны газообразования; при производительности 9—14 $м^3/час$ и отсутствии заиливания содержание CaC_2 в пушонке 0—4,5% (среднее 1,9%). Приведена методика определения CaC_2 в пушонке. Указаны мероприятия по технике безопасности. Опыты показали, что C_2H_2, содержащий 40 об.% водяного пара, не взрывчат при общем давл. до 6 *атм* и т-ре до 370°. Г. Р.

7307. Отделение барита от пирита. Каддик (Separation of barite from pyrite. Caddick Arthur J.), Mining Mag., 1954, 90, № 5, 280—282 (англ.)

Опыты по отделению примеси барита от пирита различными способами показали, что эффективна только флотация. Содержание барита в пирите снижается с 9,96 до 1,0%. Другие методы разделения дали отрицательные результаты. Л. Р.

7308. Получение хлористого алюминия способом обработки в псевдоожиженном состоянии. Адамский, Бунтнер (Otrzymywanie chlorku glinu metodą fluidalną. Adamski T., Buntner E.), Przem. chem., 1954, 10, № 12, 599 (польск.)

Получают $AlCl_3$ обработкой окиси Al в псевдоожиженном слое хлором в присутствии C по польск. пат. 36801. Разработанный способ обладает целым рядом технологич. преимуществ: отпадает необходимость формовки и обжига брикетов из окиси Al и угля, и становится возможной непрерывность процесса и использование экзотермич. р-ции. Ю. Р.

7309. Гидролиз сульфата алюминия в растворах при высоких температурах. Бретшнайдер, Бочар, Пискорский, Поровский (Hydroliza siarczanu glinowego w roztworach w wysokich temperaturach. Bretsznajder S., Boczar J., Piskorski J., Porowski J.), Przem. chem., 1955, 11, № 2, 89—93 (польск.; резюме русс., англ.)

Исследовано влияние различных факторов на ход процесса и выход продуктов гидролиза $Al_2(SO_4)_3$ в автоклаве при т-ре выше т-ры кипения р-ра при нормальном давлении. Добавка небольшого кол-ва щелочи повышает кол-во осаждающегося основного сульфата Al в большей степени, чем это следует из стехиометрич. ур-ния р-ции гидролиза. Выход продуктов р-ции увеличивается при повышенном давлении или большей продолжительности р-ции. Увеличение времени пребывания (при давл. 50 *ат*) $>$ 30 мин. и повышение давления $>$70 *ат* почти совсем не сказываются на выходе продуктов гидролиза. Разбавление р-ров увеличивает выход продуктов р-ции. Независимо от условий ведения процесса продуктом гидролиза был всегда мелкокристаллич. основной сульфат Al состава: $3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$. А. И.

7310. Рекристаллизация кремния путем зонального расплавления. Кек, Ван-Хорн, Солид, Макдоналд (Floating zone recrystallization of silicon. Keck P. H., Van Horn W., Soled J., MacDonald A)., Rev. Scient. Instrum., 1954, 25, № 4, 331—334 (англ.)

Для обеспечения качественной рекристаллизации Si высокой чистоты необходимо устранить возможность загрязнения его в результате влияния плавильных тиглей или близко расположенных нагревательных элементов, поэтому применяется обогрев Si индукционными токами. Т-ра плавления Si достигается в спец. печах за счет индукционного нагрева при мощности трансформатора ВЧ 5 *квт* и частоте ~3 *мгц*. Для предварительного нагрева Si применяли трансформатор мощностью 5 *квт* на 2400 *в*. При нагреве кремний с поверхностным натяжением 720 *дин/см* и уд. весом 2,33 $г/см^3$ имеет ограниченную зону плавления диа-

метром и высотой 10 *мм*. Кусочки поликристаллич. Si, сплавленные в пруток, подвергаются обогреву и неоднократному зональному расплавлению для образования монокристалла кремния длиной в несколько *см* с уд. сопротивлением от десяти до нескольких сот *ом/см*³. Приведена конструкция аппарата для плавления в вакууме или в атмосфере инертного газа. А. Б.

7311. Извлечение тория и фосфорной кислоты из монацитовых песков. Часть II. Датта, Датта (Extraction of thorium and phosphoric acid from monazite sands of travancore: part II. Dutta R. K., Dutta N. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1953, **B12**, № 10, 488—490 (англ.)

Монацитовый песок нагревается с H_2SO_4 и продукты разложения экстрагируются водой так, чтобы отношение окислов тория к окислам редкоземельных элементов (РЭ) *n*-ThO_2: $R\text{Э}_2O_3$ в экстракте составляло 1 : 2. Экстракт медленно концентрируется при 55° до половинного объема, сульфаты РЭ кристаллизуются и отфильтровываются; в фильтрате *n* увеличивается до 4 : 1 при ничтожно малых потерях Th с осадком. Дальнейшее концентрирование Th достигается прибавлением каустич. соды, в результате чего РЭ осаждаются в виде бисульфатов и во втором фильтрате *n* увеличивается до 24 : 1. Th осаждается в виде фтористых соединений и затем переводится в азотнокислый торий. Детально описана методика извлечения фосфорной к-ты и окислов РЭ. В результате обработки 100 *г* индийских монацитов по предлагаемой методике получается 15,2 *г* нитрата тория, 41 *г* окислов РЭ и 74 *г* фосфата аммония. Часть I см. РЖХим, 1955, 32512. А. Р.

7312. Гидразин. Мариани (L'idrazina. Mariani Eugenio), Securitas, 1955, **40**, № 1, 10—13 (итал.; резюме англ., нем., франц.)

Обзор. Физ., взрывчатые и токсич. свойства гидразина и его производных, методы его произ-ва, области применения и техника безопасности при работе с ним. Г. Р.

7313. Гидразин из мочевины. Дас, Мукерджи (Hydrazine from urea. Das S., Mukherji S. L.), Manufact. Chemist, 1953, **24**, № 5, 191—192 (англ.)

Проведены опыты по получению гидразина из мочевины путем окисления последней гипохлоритом. Найдено, что в присутствии солей марганца может быть получен лучший выход. Механизм р-ции может быть выражен следующими ур-ниями: 1. $NH_2CONH_2 + 2NaOH = 2NH_3 + Na_2CO_3$; 2. $NH_3 + NaOCl = NH_2Cl + NaOH$; 3. $NH_2Cl + NH_3 + NaOH = N_2H_4 + NaCl + H_2O$; 4. $2NH_2Cl + N_2H_4 = 2NH_4Cl + N_2$. Найдено, что макс. выход гидразина дает применение р-ра гипохлорита, содержащего около 5% активного хлора, в сильно щел. среде при конц-ии 0,3—0,6% желатины в реакционной смеси и при т-ре ниже 0°. Желатина применяется как адсорбент. К смеси 700 *мл* свежеприготовленного р-ра гипохлорита натрия с содержанием 5,1% активного хлора и 40 *мл* 50%-ного р-ра NaOH, охлажденной до —5°, добавлялся р-р 30 *г* мочевины в 38 *мл* воды. Через 40 мин. добавляли 50 *мл* 10%-ного р-ра желатины и смесь нагревалась и упаривалась до объема 600 *мл*. Затем производилось охлаждение, фильтрование и подкисление 80 *мл* конц. H_2SO_4. Полученные бесцветные кристаллы сульфата гидразина $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$ отфильтровывались, промывались холодным спиртом и высушивались. Выход: 36—37 *г* 97—98% чистоты. Приведена схема процесса. Я. З.

7314. Получение двуокиси марганца из низкосортных марганцовых руд. Часть I. Прасад (Preparation of manganese dioxide from low grade manganese ores. Part I. Prasad N. S. Krishna), J. Indian Inst, Sci., 1954, **A36**, № 1, 19—22 (англ.)

Описаны опыты по получению MnO_2 из низкосортных марганцовых руд путем обработки последних конц HCl (к-та). Исходная руда, содержащая 34,14% Mn и 27,18% Fe, обжигалась при 900° в течение часа и затем при комнатной т-ре обрабатывалась конц. HCl в течение различного периода времени. Эксперим. данные, представленные графически и в форме таблиц, показывают, что максим. степень извлечения Mn достигается при обработке руды к-той в течение 20 мин. и при обжиге ее при 800°. Из руды, обожженной при 800° и содержащей 36,6% Mn и 30,4% Fe, может быть извлечено почти 70% Mn обработкой конц. HCl в течение 20 мин. При гидролизе полученного р-ра, разбавленного 10-кратным кол-вом воды, осаждается продукт, содержащий 85% MnO_2 и практически свободный от Fe. Остаток, после обработки руды к-той, содержит 55,54% Fe и 9,25% Mn. Н. С.

7315. Получение технической вольфрамовой кислоты из оловяно-вольфрамовых концентратов. Кордик, Блехта (Výroba technické kyseliny wolframové z cinowolframových koncentrátu. Kordík E., Blechta V.), Chem. průmysl., 1955, **5**, № 1, 1—7 (чеш.)

Разработана методика и дана схема установки для извлечения H_2WO_4 из концентратов, содержащих 49,67% SnO_2 + 8,94% WO_3 + 22,15% Fe (концентрат А) либо 43,9% SnO_2 + 37,3% WO_3 + 4,11% Fe (концентрат В). Концентрат А, 65% зерен которого имеют размер меньше 0,06 *мм*, разлагают в течение 5 час. 2-кратным избытком 12%-ного р-ра NaOH при 130° или 3-кратным избытком 9%-ного р-ра NaOH. Предварительный обжиг для удаления S и As не рекомендуется, так как снижается выход. Обработку концентрата В проводят 2-кратным избытком 40%-ного р-ра NaOH при 170° в течение 3 час. Полученный р-р Na_2WO_4 очищают, нейтрализуя HCl до pH 8,9, при перемешивании и продувке воздухом. Выпадают примеси Si, Al и др. Р-р фильтруют. К фильтрату после очистки добавляют р-р $CaCl_2$, осаждая $CaWO_4$, из которого путем разложения HCl (к-той) получают желтую кристаллич. H_2WO_4, которую сушат при 110—120°. Все операции после разложения концентрата нужно вести в стальной аппаратуре, гуммированной или покрытой кислотоупорными плитками, так как рабочие р-ры сильно корродируют металл. Маточный р-р после выделения H_2WO_4 нейтрализуют $Ca(OH)_2$ и светлый фильтрат, содержащий $CaCl_2$, применяют для осаждения $CaWO_4$. Метод проверен в полузаводском масштабе. Потери WO_3 в концентрате А составляют ~3,8% и в концентрате В 3,02%. Получаемая H_2WO_4 отвечает советским ГОСТ. З. Б.

7316 П. Способ получения солей и других соединений металлов (Framgangsmåte til framstilling av metallsalter og andre metallforbindelser) [Österreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Норв. пат. 84483, 1.11.54

Предложен способ получения соединений металлов р-цией амальгам металлов с газами, отличающийся тем, что амальгаму при т-ре ниже 100° интенсивно перемешивают с газами в отсутствие р-рителей до полного использования металла амальгамы. Р-цию проводят в отсутствие O_2, если O_2 не является компонентом р-ции. Для проведения р-ции применяют аппараты, в которых перемешивание приспособлено снабжены щетками, разбрызгивающими амальгаму и двигающимися по стенкам реактора. Напр., реактор может быть в виде барабана с быстро вращающимся полым валом, через который впускают газы и на котором по спирали установлены щетки. Предлагаемый способ отличается тем, что р-ции протекают быстро и с практически полным использованием металла амальгамы. Пример: 1 *мг* 0,1422% амальгамы Zn перемешн-

вают с сухой SO_2. Через 27 мин. 97,27% Zn превращается в гипосульфат. К. Г.

7317 П. Устойчивая композиция из гипохлорита лития. Мак-Махон (Stable lithium hypochlorite composition. MacMahon James Douglas) [Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2695274, 23.11.54

Сухая, устойчивая композиция состоит из частично гидратированного гипохлорита лития и тонкоизмельченного K_2CO_3 (в кол-ве, значительно превышающем необходимое для связывания всей гидратной воды в композиции). Кроме того, в состав входит до 35% органич. увлажняющего в-ва, являющегося солью щел. металла и алкилированных ароматич. сульфокислот или сульфоспиртов, а также добавляемые к K_2CO_3 растворимые в воде карбонаты, силикаты, фосфаты и полифосфаты щел. металлов. Н. С.

7318 П. Способ получения хроматов. Юди (Verfahren zur Herstellung von Chromaten. Udy Marvin J.) [Guaranty investment Corp., Ltd]. Пат. ГФР 919287, 18.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3227 (нем.)]

Хроматы получают окислением феррохромов (I) в тонкоизмельченной форме в присутствии CaO и Na_2CO_3 при т-рах, близких, но не выше точки плавления I. Для превращения хроматов в растворимую форму добавляют столько Na_2CO_3, чтобы около половины Cr, содержащегося в I, превращалось в Na_2CrO_4. CaO дают больше, чем это необходимо для превращения остающегося в I Cr в $CaCrO_4$. Продукт обжига содержит примерно в одинаковом молекулярном кол-ве Na_2CrO_4 и $CaCrO_4$. Г. А.

7319 П. Способ одновременного получения силиката щелочного металла и серы из сульфатов щелочных металлов. Бейердорфер (Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Alkalisilikat und Schwefel aus Alkalisulfaten. Beyersdorfer Paul). Пат. ГДР 6812, 12.03.54

Для одновременного получения силиката щел. металла (I) и S из сульфата щел. металла (II) и SiO_2 смесь II и SiO_2 (песок, кварцевая мука и др.) в отношении от 1 : 1 до 1 : 3,5 нагревают в восстановительной среде (H_2, CO, водяной или генераторный газ) до т-ры выше т-ры плавления II, пока не получат жидкий I. Расплав I вытекает из сферы р-ции, а выделяющийся H_2S собирают и перерабатывают в S. З. М.

7320 П. Способ получения безводного сульфита натрия. Перш (Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfit. Paersch Erwin). Пат. ГДР 5657, 9.08.54

Для получения безводн. Na_2SO_3 технич. р-ры едкого натра (> 35% NaOH) и бисульфита (>35% $NaHSO_3$) смешивают в молекулярном соотношении $NaOH : NaHSO_3 > 2 : 1$ и при т-ре > 70°. При обычной конц-ии Fe в щелоках (20—25 *мг/л*) выделяющийся Na_2SO_3 содержит 2—3 *мг* Fe на 100 *г* соли, что не вызывает окрашивания соли и не мешает применению сульфита, напр. в фотографии. Na_2SO_3 отделяют от р-ра и сушат. Выход 81% в расчете на $NaHSO_3$. Н. С.

7321 П. Способ получения окиси магния из доломита при помощи азотной кислоты. Киппе (Verfahren zur Herstellung von Magnesia aus Dolomit mittels Salpetersäure. Kippe Otto). Пат. ГФР 909092, 12.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2046 (нем.)]

Доломит растворяют в HNO_3 и прибавлением NH_3 осаждают чистую $Mg(OH)_2$. Фильтрат обрабатывают обожженным доломитом и перерабатывают выпадающий шлам $Mg(OH)_2$ в обожженный магнезит, а р-р в Ca- или Ca-NH_4-нитрат. З. М.

7322 П. Получение чистой соли магния. Сёйда (Verfahren zur Herstellung reiner Magnesiumsalze. Süida Hermann) [Steirische Magnesit-Industrie-Akt.-Ges.]. Австр. пат. 178091, 10.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 33, 7491 (нем.)]

Предлагается способ получения чистых солей Mg, состоящий в том, что исходные в-ва (магнезит, доломит или Mg-содержащие промышленные отходы) обрабатываются при нагревании $(NH_4)_2SO_4$, при этом Mg переходит в р-р в виде $MgSO_4$. Отфильтрованный р-р концентрируется почти до насыщения для осаждения $CaSO_4$. Оставшийся р-р $MgSO_4$ не содержит извести и может быть использован для получения соединений Mg. З. Л.

7323 П. Нерастворимый в воде основной сульфат алюминия. Кувада, Сугавара (Water-insoluble basic aluminum sulfate. Kuwada Tsutomu, Sugawara Yujiro), Япон. пат. 6616, 23.12.53 Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13180 (англ.)

25%-ный р-р основного сульфата алюминия, $Al_2O_3 \cdot 1{,}2\ SO_3$ (растворимого в воде), обрабатывают $CaCO_3$ с получением вязкого геля. Продукт выливают в воду и промывают водой; в результате образуется 95% нерастворимого $Al_2O_3 \cdot SO_3$ (I : 1). Н. С.

7324 П. Разложение карбонилов металлов. Рамзи, Уоллис (Decomposition of metallic carbonyls. Ramsay A. G., Wallis A. E.). Англ. пат. 710955, 23.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 12, ii726 (англ.)]

Пары карбонила металла конц-ии ⩾ 65% (⩾ 75%) вводятся в камеру разложения, имеющую произвольную длину и постоянное сечение, со скоростью, эквивалентной 4—10 *л* жидкого карбонила в час на каждые 30 *см* длины боковых нагреваемых стенок. Пары карбонила не должны проходить больше 38 *см* вдоль нагретой стенки камеры. С. Ю.

7325 П. Способ получения комплексных солей металлокарбонилводородных кислот. Реппе, Кауделла, Винтерсбергер (Verfahren Zur Herstellung von komplexen Salzen der Metallcarbonylwasserstoffsäuren. Reppe Walter, Kaudela Gerhard, Wintersberger Karl) [Badische Anilin- und Soba-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 908969, 12.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2510 (нем.)]

Для приготовления комплексных солей металлокарбонилводородных к-т соли, окислы или гидроокиси металлов, способные образовать карбонилводородные соединения, обрабатываются CO в присутствии р-ра NH_4OH или аминов под давл. 30—200 *am* и при 50—250°. Прибавлением р-ров простых или комплексных солей металлов осаждают комплексные соли металлов карбониловодородных к-т. Напр. из $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, NH_3, $Fe(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ и CO получается $[Fe(NH_3)_6]\ [Co(CO)_4]_2$. З. М.

7326 П. Способ получения двуокиси кремния в тонкодиспергированной форме. Клепфер (Verfahren zur Herstellung hochdisperser Kieselsäure. Kloepfer Harry) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roesler]. Пат. ГФР 893496, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3304 (нем.)]

SiO_2 в тонкодиспергированном состоянии получают сжиганием смеси паров галогенидов кремния (I) с горючими или негорючими (лучше содержащими O_2) газами. Кол-во I в смеси должно быть < 2000 *г/м*³ (напр. 1000 *г/м*³). Н. С.

7327 П. Гидролиз растворов хлорида титана. Баркседейл (Hydrolysis of titanium chloride solutions. Barksdale Jelks) [Canadian Titanium Pigments Ltd]. Канад пат. 506095, 28.09.54

Описан способ гидролиза хлорида титана, заключающийся в том, что водн. р-р его, содержащий около 290 *г* Ti (в пересчете на TiO_2), добавляют в течение 10—60 мин. к равному объему нагретой до 100° воды

или к такому кол-ву воды, которое достаточно для получения р-ра, содержащего около 145 *г/л* Ti в пересчете на TiO_2), с последующим кипячением полученного разб. р-ра до осаждения образовавшихся в результате гидролиза соединений Ti. Предусматривается также гидролиз хлорида титана путем постепенного (в течение 20 мин.) введения всего исходного р-ра его в равный объем воды, нагретой до 100°. Также возможно меньшую порцию р-ра хлорида титана вводить в воду в течение 5 мин., а остаток в течение 5—10 мин., с последующим кипячением полученного разб. р-ра и осаждением соединений титана. Н. С.

7328 П. Способ получения безводного хлористого олова, не содержащего окиси и хлорокиси олова (Fremgangsmåde til fremstilling af et vandfrit ilt-og oxykloridfattigt, tindikloridholdigt smeltesalt) [Inconex Handelsgesellschaft m. b. H., fur industrielle Produkte-Konstruktionen-Export]. Дат. пат. 78647, 20.12.54

Способ получения безводного $SnCl_2$ (I), не содержащего SnO, $SnOCl_2$ и SnOCl, но содержащего KCl (II) и пригодного для лужения в расплаве I. По этому методу I и II сплавляют в таком отношении, чтобы не менее 72% сплава состояло из двойной соли $KCl \cdot SnCl_2$, а остаток сплава состоял из I или II; сплав может состоять из чистой соли $KCl \cdot SnCl_2$; или же соль $KCl \cdot SnCl_2$ сплавляют с солями, образующими с $KCl \cdot SnCl_2$ сплав с т. пл. ниже 600°. Пример: 112,8 *кг* $SnCl_2 \cdot H_2O$ сплавляют с 37,7 *кг* II, напр. сильвина, до удаления H_2O, выход 132 *кг* $KCl \cdot SnCl_2$; к расплаву добавляют галогениды щел. или щел.-зем. металлов и Zn, в таком кол-ве, чтобы полученный сплав имел т. пл. ниже 600°. Преимущество описанного способа состоит в том, что сплав, содержащий не менее 72% $KCl \cdot SnCl_2$, не гигроскопичен и устойчив: при плавлении $SnCl_2$ в течение 3 час. разлагается на 26,8%, а при плавлении $KCl \cdot SnCl_2$ — всего лишь на 2,6%, и потому $KCl \cdot SnCl_2$ можно применить для горячего лужения. К. Г.

7329 П. Получение гидразина. Пенниман (Manufacture of hydrazine. Penneman Robert Allen) [Olin Industries, Inc.]. Пат. США 2690378, 28.09.54

Предложен способ получения почти безводн. гидразина, заключающийся в тщательном смешении каустич. соды и водн. р-ра гидразина (в соотношениях не менее одного моля каустич. соды на каждый моль присутствующей в смеси воды) с последующим нагреванием смеси при т-рах от 60 до 80°. При этом получаются два неподвижных слоя, которые механически разделяют друг от друга. Безводн. гидразин выделяют дистилляцией из верхнего слоя. Приведена диаграмма тройной системы N_2H_4 — NaOH — H_2O. Н. С.

7330 П. Новые производные тиофосфорной кислоты и их получение (Nouveaux dérivés de l'acide thiophosphorique et procédé pour leur préparation) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1071692, 3.09.54 [Ind. chim., 1955, **42**, № 453 (франц.)]

Получены новые соединения с общей формулой $(R_1O)(R_2O)P(=S)N_3$ при действии монохлоридов *о*, *о*-диалкоилтиофосфорной к-ты на азиды щел. металлов в инертном р-рителе. Ю. М.

7331. Способ и установка для получения селенистой кислоты и чистого селена. Бейерсдорфер (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von seleniger Säure und Reinselen. Beyersdorfer Paul). Пат. ГДР 6641, 14.04.54

Патентуется способ получения SeO_2 и чистого Se сжиганием сырого Se в O_2 в присутствии катализаторов (Fe и окислы азота). В горизонтальном реакторе (Р) (железная труба длиной, равной 7 диаметрам) сжигают сырой Se при 316—685°. O_2 проходит через промывные сосуды с жидкостью, выделяющей окислы азота, и поступает в Р через 2 трубопровода, расположенных один над другим: один в центре, другой на половине радиуса. Для лучшего перемешивания газов за лодочкой с Se находится насадка, пропитанная р-ром нитратов тяжелых металлов, в качестве которой служат кольца Рашига или не менее трех помещенных перпендикулярно оси Р пористых, керамич. пластинок с беспорядочно расположенными отверстиями. Образующаяся SeO_2, проходя через циклон, собирается в его конусной части, а неуловленная в циклоне SeO_2 поглощается р-ром Na_2CO_3. Полученный SeO_2 восстанавливают известным способом и получают чистый Se. Э. М.

См. также: Окислы 7557, 8315. Соли 8371. Др. вопр. 6228, 6445, 8322

УДОБРЕНИЯ

7332. Новые жидкие азотные удобрения. Пальи (Nell azoto liquido il nuovo fertilizzanten. Paglia Giovanni), Genio rurale, 1954, **17**, № 10, 941—943 (итал.)

Обзор применяемых в США азотистых удобрений, из которых наиболее важны жидкий NH_3 (82% N) и «р-р 32» (32% N). Жидкий NH_3 и некоторые другие р-ры нужно впрыскивать в почву, так как они легко испаряются. Вследствие легкой растворимости и вымывания образующихся в почве NO_3-солей, осенью N следует вносить в виде мочевины, аммиака и их солей. З. Б.

7333. Заметка об органическом азоте в удобрениях. Гоинне (Note sur une forme organique de l'azote dans les engrais. Gonnet P.), Ann. falsific. et fraudes, 1954, **47**, № 543-544, 80—82 (франц.)

Обсуждаются названия различных азотистых удобрений, которые отражали бы их свойства и качество. Ю. М.

7334. Новый технический прием — флюидификация. Его применение для нитрата аммония и нитрата натрия. Фре (Une technique nouvelle: la fluidification. Applications au nitrate d'ammonium et au nitrate de sodium. Frey M.), Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1159—1166 (франц.)

Автор предлагает новый технич. прием — флюидификацию. По его определению флюидифицировать раздробленное тело, значит перевести его в такое состояние, при котором оно могло бы течь как жидкость без агломерации частичек, как напр., песок в песочных часах. Флюидификация достигается перемешиванием сухого раздробленного тела с определенным кол-вом флюидификатора. В качестве последнего может быть инфузорная земля, кизельгур, ZnO, $MgCO_3$, $CaCO_3$, тальк и др. Дан механизм процесса флюидификации и его применение к удобрениям $NaNO_3$ и NH_4NO_3. Напр., для придания текучести NH_4NO_3 достаточно добавить 0,5—1% флюидификатора. Обсуждается возможность технич. применения флюидификации. Ю. М.

7335. Количественная оценка фосфорных удобрений — искусственных и природных. Фрид (Quantitative evaluation of processed and natural phosphates. Fried Maurice), J. Agric. and Food. Chem., 1954, **2**, № 5, 241—244 (англ.)

Метод оценки удобрений по урожайности или общему поглощению растением питательного в-ва имеет ряд недостатков. Рекомендуется применение радиоактивных индикаторов (меченых атомов) для колич. оценки эффективности фосфорных удобрений — искусственных и природных. Исследованием отношения между

кол-вами внесенного удобрения и извлеченного растением фосфора показано, что между ними не существует прямой зависимости. Выведено ур-ние, устанавливающее связь между кол-вами питательного в-ва в самой почве (А), колич. внесенного удобрения (В) и частью питательного в-ва, извлеченного растением из удобрения (у): $A = B\,(1 - y)\,y^{-1}$. Эта зависимость используется для оценки почв по отношению к стандартному удобрению и оценки различных удобрений в применении к одной и той же почве. Приводятся результаты опытов с применением меченых атомов по установлению коэфф. полезного использования удобрений — суперфосфата, гидроксиланатита, монокальцийфосфата и плавленого фосфорита на разных почвах. Перечисляются условия проведения опытов с применением меченых атомов по колич. оценке фосфорных удобрений. Указывается на влияние почвы и вида растения на усвоение растением питательного в-ва из почвы. П. П.

7336. О выборе реактива, позволяющего классифицировать природные фосфаты в отношении их удобрительных свойств. Флёри (Sur le choix d'un réactif permettant le classement des phosphates naturels agricoles, en fonction de leur valeur fertilisante. Fleury Paul), Ind. chim., 1953, **40**, № 437, 351—355 (франц.)

Современная методика оценки фосфорных удобрений основана на определении коэфф. растворимости исследуемого образца в определенном реактиве. Этот метод до настоящего времени не применяется к молотым природным фосфатам, которые относят к группе «нерастворимых», что приводит к их дискредитации как удобрений. Предложенные до сего времени новые методы не обеспечивают логически выдержанной классификации молотых фосфатов, учитывающей многочисленные факторы, влияющие на эффективность этих туков при внесении в подходящие для этого почвы. Предлагается применять для этой цели обладающий буферными свойствами цитратный р-р, который содержит на 1 *л* дистилл. воды (в *г*): лимонной к-ты 210, NaOH 80; pH = 4,85. Этот реактив выгодно отличается от р-ров NH_4-цитрата более высокими буферными свойствами и стабильностью. Приведены результаты исследований с помощью этого реактива многочисленных молотых фосфатов различного происхождения. А. И.

7337. О растворимости трикальцийфосфата в растворах нитрата аммония. Вызго В. С., Набиев М. Н., Докл. АН УзССР, 1955, № 6, 17—20

Исследовано влияние нитрата аммония (I) на растворимость трикальцийфосфата(II)в зависимости от конц-ии I (от 0 до 34%). Образец II, приготовленный из CaO и H_3PO_4, имел следующий состав: $Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 85%, $3Ca_3(PO_4)_2Ca(OH)_2$ 11% и молярное отношение $CaO : P_2O_5 = 3{,}04$. Свободных H_3PO_4 и CaO нет. Опыты проводились в р-ре I, взятом в 100-кратном кол-ве относительно II при т-ре 29,5 ± 0,2° при перемешивании в течение 1 часа. С увеличением конц-ии I от 0 до 34% растворимость P_2O_5 увеличивается в 2 раза (от 0,19 до 0,38 *г/л*). Библ. 12 назв. Г. А.

7338. О влиянии фторидов на растворимость фосфорной кислоты, содержащейся в томасшлаке. Курмис (Über den Einfluß von Fluoriden auf die Löslichkeit der Phosphorsäure im Thomasphosphat. Kurmies B.), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1953, **63**, № 3, 212—222 (нем.)

Установлено, что нерастворимость содержащейся в томасшлаке P_2O_5 в присутствии значительных кол-в фторида щел. металла объясняется не образованием фторапатита и переходом P_2O_5 в труднорастворимое соединение, а тем, что фторид отнимает у 2%-ной лимонной к-ты способность растворять томасшлак. А. И.

7339. Получение калиевых удобрений из сырых калиевых солей методом флотации. Рюсберг (Gewinnung von Kalidüngesalzen aus Kalirohsalzen durch Flotation. Rüsberg Ernst), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 1, 1—4 (нем.; резюме англ., франц.)

Процесс флотации растворимых в воде солей (напр. калиевые руды) в отличие от нерастворимых проводится не в водн. суспензиях, а в р-рах, насыщ. солевым компонентом обогащаемой соли, или в р-ре индеферентной соли по отношению к обогащаемой. В качестве флотационных реагентов применяются анионо- и катионактивные реагенты. Первые флотируют NaCl и KCl, вторые — только KCl. Для повышения эффективности реагентов добавляются вспениватели. С целью нейтр-ции вредного действия колл. частиц глины добавляются вспомогательные реагенты. Анионактивные флотационные реагенты на NaCl: жирные к-ты и мыла, смоляные к-ты и мыла, нафтеновые к-ты, кислые продукты окисления нефти. Анионактивные флотационные реагенты на KCl: омыленное хлопковое масло, сульфоны жирных спиртов, алкилсульфаты. Катионактивные реагенты на KCl: соли первичных алифатич. аминов с длиной цепи от 7 до 20 атомов С, алкилзамещ. соли гуанина (имеющие прямую цепь от 7 до 20 С-атомов), ацилзамещ. этилендиамины, жирные к-ты, имеющие от 10 до 18 С-атомов, эфиры кислых солей глицина и хлорамины. Вспениватели: крезиловая к-та и крезол, сосновое масло, двухатомные спирты, неразветвленные алифатич. спирты с цепью больше, чем 4С-атома, одноатомные спирты с разветвленной цепью. Вспомогательные реагенты: соли Pb или Bi (активируют NaCl). Реагенты, нейтрализующие водорастворимый шлам, встречающийся в калиевых солях: растворимый крахмал, декстрин, производные лигнина, защитные коллоиды — желатина, рыбный клей, казеин, муцин и другие, водорастворимые соединения целлюлозы, манногалактам, соляная к-та и масла (для флотации крупной NaCl). Приведена технологич. схема процесса флотации сырых калиевых солей, включающая устройство для измельчения солей, флотационную машину, устройство для подачи и регенерации флотационного реагента и устройство для сбора концентрата. Измельчение ведется до зерен <6 *мм*. Обогащением получают продукт, содержащий до 59—60% K_2O при 12—17% в исходном. Производительность установки 2200—2300 *т* в сутки KCl. Даются: пути реагенерации флотационного реагента; влияние т-ры на процесс флотации; пути извлечения KCl из отбросов процесса; средства уменьшения расхода элемента; возможность получения чистых концентратов. Даны примеры подбора состава флотационных реагентов для соответствующих солей. Библ. 71 назв. Э. К.

7340 К. Производство фосфоритной муки, суперфосфата и кремнефтористого натрия. (Учеб. пособие для производ.-техн. курсов и техн. школ мастеров). Демин В. С. М., Госхимиздат, 1955, 192 стр. с илл., 4 р. 10 к.

7341 П. Нитрат аммония (Ammoniumnitrat) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Норв. пат. 83042, 1.02.54

К нитрату аммония (I),для уменьшения его склонности к слеживанию или спеканию, прибавляют 0,0001—1,0 вес.% красителя ароматич. ряда, содержащего сульфогруппу и растворимого не менее чем на 0,01% в насыщ. р-ре I при 20°. В присутствии красителя при т-ре ниже 32° I выпадает из р-ра в призмах, листочках или пластинках вместо обычных вытянутых призм или игл. Патентуемый способ отличается тем, что по-

мимо красителя, к I добавляют 0,0005—1,0 вес.% поверхностно активного в-ва (ПАВ), растворимого в насыщ. р-ре I и снижающего его поверхностное натяжение с 85 до величины ниже 50 *дн/см*. В качестве ПАВ применяют Na-соли сульфоянтарной к-ты (II), лаурилсульфата (III), сульфированного метилолеата, Na-соль-октилфенилфосфорной к-ты и Na-соль октил-фенилметилфосфорной к-ты. ПАВ могут быть введены в насыщ. р-р I вместе с красителем или же смешаны с I сухим способом. Поверхностная пленка красителя и ПАВ уменьшают капиллярные силы, действующие между смежными кристаллами и этим уменьшают их склонность к спеканию при т-ре выше 32°. 0,1% II или III, введенного в 60%-ный р-р I, снижают его поверхностное натяжение с 85 до 28—30 *дн/см*. В качестве красителей можно использовать амарант, Na- или NH_4-соли трисульфокислоты парарозанилина, красно-фиолетовый 5RS и 1,4-диамин-антрахинон-2-сульфокислоту. Напр., в кристаллизатор с мешалкой, в котором при 133° начинается кристаллизация 96,8%-ного р-ра I, при образовании густой кашицы кристаллов, вводят в порошке, считая на I, 0,03% фуксина (к-ты) и 0,003% Na-соли олеил-*п*-анизидил-*о*-сульфокислоты, после перемешивания и охлаждения получают кристаллы, не слеживающиеся при длительном хранении. К. Г.

7342 П. Усовершенствование производства фосфорных удобрений (Perfectionnements à la fabrication des engrais phosphatés) [Soc. An. Potasse et Engrais Chimiques]. Франц. пат. 1055567, 19.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 444 (нем.)]

Природный фосфат растворяют в к-те (HCl, HNO_3), р-р смешивают с соединением Mn в молярном отношении Mn : P_2O_5 = 20 : 100, затем нейтрализуют до полного удаления из р-ра H_3PO_4. Образующийся при растворении природного фосфата в HNO_3 $Ca(NO_3)_2$ до добавления соединений Mn превращают в $CaSO_4$, Ca-фосфат или $CaCO_3$. Напр. 1000 *кг* марокканского фосфорита (содержание P_2O_5 34,2%) растворяют в 1450 *л* HCl (уд. в. 1,16), добавляют после 2 часов перемешивания 60 *кг* $MnCO_3$ и 280 *кг* $Ca(OH)_2$. Продукт (980 *кг* дикальцийфосфата) содержит 34,5% P_2O_5, из которых 99,6% растворимы в NH_4-цитрате. Н. О.

7343 П. Удобрение. Йоманс (Fertiliser. Yeomans P. A.), Австрал. пат. 161933, 31.03.55 (англ.)

Патентуется материал для обработки почвы и ее удобрения, состоящий из перлитного смоляного камня вулканич. породы. Способ изготовления заключается в дроблении исходного сырья, сортировке до размера тонкого песка и нагревании затем в печи. Частицы материала увеличиваются в объеме, благодаря присущему ему свойству значительно расширяться при соответствующем нагреве. П. П.

7344 П. Удобрения. Перси (Fertilizers. Percy Nathaniel) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2673796, 30.03.54

Процесс изготовления сложного гранулированного удобрения проходит через ряд ступеней. Первая ступень: фосфоритная мука в течение двух минут обрабатывается при быстром перемешивании разбавленной HNO_3. При этом $Ca_3(PO_4)_2$ превращается в $CaH_4(PO_4)_2$. На второй ступени, длящейся около 15 мин, массу перемешивают при умеренной скорости мешалки. Затем в течение 10 мин. в смесь добавляют при постоянном помешивании такое кол-во водн. аммиака, чтобы значительная часть $CaH_4(PO_4)_2$ перешла в $CaHPO_4$. При этом т-ра массы не должна превышать 70°. В течение следующих 10 мин. при непрерывном помешивании добавляют порошкообразный $(NH_4)_2SO_4$ в кол-ве, достаточном для превращения непрореагировавшего $Ca(NO_3)_2$ в $CaSO_4$ и в NH_4NO_3. Кроме перечисленных выше компонентов в смесь добавляют KCl, в кол-ве, эквивалентном содержанию K в окончательном продукте, а также готовый сухой продукт из такого расчета, чтобы в конечном продукте содержание влаги было в пределах 6—12% (по весу). После этого смесь для гранулирования пропускают через барабанную сушилку с т-рой не выше 100°. В. Я.

7345 П. Новый метод применения удобрений для растений, особенно для деревьев. Жене (Nouveau procédé de traitement et engrais destiné à la mise en oeuvre de ce procédé. Genet Henry). Франц. пат. 1027707, 15.05.53

Спрессовывают соответствующие смеси удобрений, которые содержат также средства против болезней растений, в блоки или куски (весом примерно 150 *г*) и закапывают их вблизи корней растений. Напр., спрессованная смесь может быть следующего состава (в *кг*): $(NH_4)_3PO_4$ 10, NH_4NO_3 10, $(NH_4)_2SO_4$ 51, KCl 20, $CuSO_4$ 1, бентонита 4 и наполнителя 4. Э. К.

7346 П. Способ добычи нитрата калия из разбавленных растворов, содержащих соли калия. Скугсейд (Framgangsmåte ved utvinning av kaliumnitrat fra fortynnede kaliumsaltholdige opplosninger. Skogseid Anders) [Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab]. Норв. пат. 83759, 31.05.54

Соли K можно выделить из морской воды или рассолов осаждением солью нитрованного вторичного амина, напр., пента — или гексанитродифениламина, нитропроизводными фенилнафтиламина или динафтиламина. Отделенную от маточного р-ра K-соль амина разлагают минер. к-той на свободный амин и K-соль минер. к-ты. Труднорастворимый свободный амин переводят действием $Ca(OH)_2$ или $Mg(OH)_2$ в легко растворимую Ca- или Mg-соль амина, которую и применяют для осаждения K. Аминат K, содержащийся в маточном р-ре, разлагают минер. к-той при pH ~2—6, а для получения минер. к-ты, необходимой для разложения амината K, применяют способ, который отличается следующим: 1) минер. к-ту получают пропусканием через катионообменник водн. р-ра хлоридов щел. или щел.-зем. металлов или NH_4, морской воды или рассолов и регенерируют катионообменник азотной к-той, получая при этом нитрат; 2) азотнокислый р-р KNO_3, полученный при регенерации ионообменника, используют для разложения амината K на KNO_3 и свободный амин или к этому р-ру добавляют HNO_3, кристаллизуют KNO_3 и после его получения используют азотнокислый р-р для регенерации ионообменника; 3) в качестве катионообменника применяют сульфированную смолу. Пример: батарея ионообменников состоит из 3-х последовательно соединенных колонн, диам. 34 *мм* и высотой 4 *м*, заполненных смолой дауекс-50 в H-форме. Через батарею пропускают р-р, содержащий 3,4 н. KCl. Вытекающий р-р содержит 3,0 н. HCl. Для регенерации насыщ. K^+ батареи ионообменников применяют во избежание кристаллизации KNO_3 в ионообменнике, р-р HNO_3 с конц-ней не выше 2,5 н., который подается в колонку с некоторым избытком. Выходящий из нее р-р KNO_3 со свободной избыточной к-той используют для разложения амината K, который затем концентрируют. Жидкости пропускают через коллоны со скоростью 2—8 *м/ч*. К. Г.

См. также: 7273

ПЕСТИЦИДЫ

7347. К истории производства инсектицидных порошков в Далмации. Деветак (Prilog historijatu proizvodnje buhača u Dalmaciji. Devetak Z.),

Farmac. glasnik, 1954, 10, № 6, 294—299 (хорв.; резюме нем.)

Приведен ряд документов об открытии инсектицидного действия порошка из далматской ромашки и данные об ее выращивании в Далмации. К. Б.

7348. Будущее ядхимикатов. Мейфилд (A sound future for agricultural chemicals. Mayfield Paul), J. Agric. and Food Chem., 1954, 2, № 4, 172—176 (англ.)

Описаны успехи развития пестицидов и пути развития их применения. К. Б.

7349. За дальнейшее углубление исследований инсектицидов в новом году. Андо (新年によせて農藥新研究の發展を望む·安藤廣太郎), 植物防疫, Сокубуцу боэки, Plant protection, 1953, 7, № 1, 3 (япон.)

7350. Полевое применение пестицидов. Стирман (Pesticides in the field. Stearman W. A.), Canad. Chem. Process., 1955, 39, № 2, 38, 40, 42, 44 (англ.)

Обсуждаются способы эффективной обработки пестицидами, токсичность, устойчивость к пестицидам, возможность смешения пестицидов и сноса гербицидов. К. Б.

7351. Зависимость рынка зерновых продуктов от борьбы с насекомыми. Уоттерс (Gereal product sales can depend on insect control. Watters F. L.), Food in Canada, 1954, 14, № 10, 7, 10, 13 (англ.)

Повреждение зерновых продуктов насекомыми может быть предотвращено применением инсектицидов. К. Б.

7352. Мировые достижения в области изучения комаров в 1953 г. Бишопп, Стейдж, Соллерс (World accomplishments in mosquito work in 1953. Bishopp F. C., Stage H. H., Sollers Helen), Proc. 41 Annual Meet New Jersey Mosquito Extermin. Assoc. and 10 Annual Meet. Amer. Mosquito Control Assoc., 1954, March, 13—40 (англ.)

Обзор мировых достижений в области биологии, экологии, токсономии и мер борьбы с комарами. В качестве средств борьбы с комарами упоминаются ДДТ, альдрин, дильдрин, токсафен, гептахлор, изодрин, эндрин и ЭПН. Ю. Ф.

7353. Предохранение древесины. Жерлен (La préservation des bois. Gerling Robert), Rev. internat. bois, 1954, 21, № 199, 223, 225, 226 (франц.)

Обзор применения хим. средств для защиты древесины от грибков и насекомых. К. Б.

7354. Интоксикация растений в борьбе с насекомыми. Андерсон (Internal medication of plants for the control of insects. Anderson Roger F.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 189—190 (англ.)

Представлены результаты предварительных опытов по интоксикации растений в целях борьбы с насекомыми. Экстракт квазии (I), пикрамин и паратион (II) при внесении в вазоны с растениями поглощались корнями и передвигались в надземные части. Личинки *Epilachna varivestis, Neiodiprion lecontei*, гусеницы *Malacosoma americanum, Ichtyura inclusa*, тли *Aphis medicaginis, Unilachnus parvus, Brevicoryne brassicae* гибли при обработке I (0,12—2,0 *г* на вазон). Для клеща *Tetranychus bimaculatus*, тли *Macrosiphum solanifolii* и *Myzus persicae* и гусеницы белянки *Pieris rapae* I не токсичен. Личинки *E. varivestis* и гусеницы *M. americanum* погибали от внесения в почву II, а клещи *T. bimaculatus* нет. ГХЦГ, алоин, циклогексанонооким, семикарбазон 2,4-диметилгентанона-3, 4-фенилморфолин, альфа-этил-альфа-толуамид, 1-фенил-2 пропионилгидразин и 1-изобутил-2-фенилгидразин оказались неэффективными в качестве системных инсектицидов. Ю. Ф.

7355. Органические производные фосфорной кислоты как инсектициды. Хейдеман (Organische Phosphorsäureverbindungen als Insektenbekämpfungsmittel. Heidemann Achim), Urania (Jena), 1955, 18, № 6, 218—221 (нем.)

Исторический обзор развития химии фосфорорганич. инсектицидов. К. Б.

7356. Пропитка дерева тиомышьяковистым кальцием. Покорный, Рубал, Шединец, Вашак, Заоралек (Kotázce impregnace dřeva thioarsenitanem vápenatým. Pokorný F., Roubal J., Šedivec V., Vašák V., Zaoralek F.), Českosl. hyg., epidemiol., mikrobiol., imunol., 1955, 4, № 5, 233—244 (чеш.; резюме русс., англ.)

Предложен новый способ пропитки дерева против домовых грибков тиомышьяковистым кальцием (I). Способ исследован с гигиенич. стороны. При испытании на животных установлено, что I раздражает кожу, причем происходит всасывание мышьяка (II). В процессе работы главную опасность представляет собой повреждение кожи путем соприкосновения с I и возможность всасывания II в организм при несоблюдении чистоты на рабочих местах. Значительное загрязнение площади з-да соединениями II может произойти при стекании пропитывающего р-ра с дерева, которое было преждевременно вынуто из котла, или же выщелачиванием соединений II из дерева атмосферной водой. На основании полученных результатов выработаны правила ведения технологич. процесса, обеспечивающие охрану здоровья рабочих. Л. В.

7357. Систокс в борьбе с цикадкой — переносчиком «ложноцветения» клюквы. Хатчинсон (Systox for control of the leafhopper vector of cranberry falseblossom. Hutchinson Martin T.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 222—223 (англ.)

Полив почвы в горшечной культуре клюквы эмульсией систокса (0,15—0,2 *л* 23%-ного концентрата на 1000 *л* воды) защищает растения от цикадки *Scleroracus vaccinii* Van D., в течение 4 месяцев. Ю. Ф.

7358. Применение в борьбе с вредителями маслин паратиона и содержание его в оливковом масле. Питанца (Lotta antidacica condotta a mezzo di parathion e residui ui questo nell'olio. Pitanza Matteo), Olivicoltura, 1955, 10, № 1, 7—14 (итал.)

Четырехкратная обработка (20/VI, 31/VII, 2/IX и 8/X) маслин водн. суспензией «карпосана 20» (20% паратиона (I), 80% наполнителей), содержащим I в 2%-ной конц-ии (8—10 *л* на дерево), полностью предотвращает заражение маслин маслинной мухой (*Dacus oleae*) по сравнению с контрольными деревьями (зараженность 75—100%). Определение I в оливковом масле, приготовленном из маслин, снятых с обработанных I деревьев, показало, что содержание I в масле не превышает 0,00006% (допустимо 0,0002—0,0005%). Для определения I в масле последнее перколируют спиртом 18 час.; экстракт выпаривают, растворяют в спирте, фильтрат обрабатывают $BaCl_2$, охлаждают до 5—10°, фильтруют, выпаривают досуха, растворяют в ацетоне, фильтрат упаривают до малого объема. 1 каплю выпаривают с несколькими *мг* CaO, растворяют в 2 каплях HNO_3, наносят на фильтр каплю р-ра молибдата NH_4 и затем каплю полученного р-ра, через 1—2 мин наносят каплю р-ра ацетата бензидина и обрабатывают парами NH_3, определяют интенсивность окраски фотометрич. путем. Чувствительность метода 2,5*γ*. Для определения I используют также биологич. метод: образец масла экстрагируют, экстракт выпаривают, добавляют сахаристое в-во и полученный концентрат скармливают мухам, определяя процент смерт-

ности мух в зависимости от времени и сравнивая результаты с полученными для образцов корма, содержащих определенное кол-во I. Л. И.

7359. О влиянии систокса, метасистокса и пестокса на ядра и хромосомы *Vicia faba*. **Бхаттачарид-жа, Линскенс** (Über den Einfluß von «Systox», «Metasystox» und «Pestox» auf die Kerne und Chromosomen von *Vicia faba*. Bhattacharyja S. S., Linskens H. F.), Phytopathol. Z., 1955, **23**, № 3, 233—248 (нем.)

7360. Холидол как средство борьбы с вредителями гороха. Кобаяси (豌豆象虫, 豌豆葉潜蠅とホリドール. 小林源次), 植物防疫, Сёкубуцу боэки, Plant protection, 1953, **7**, № 1, 43—44, 29 (япон.)

Проведены опыты по уничтожению вредителей гороха *Bruchus pisorum* Linne и *Pytomyza atricornis* Meigen действием холидола (I). Получены хорошие результаты при применении I в виде 1,5%-ных дустов или р-ров конц-ий от 1 : 2000 до 1 : 4000. При борьбе с *B. pisorum* опыливание производится в период кладки яиц, когда горох образует завязи. Для уничтожения *P. atricornis*, начиная с момента их появления на полях, необходимо несколько опыливаний с интервалами в 1 неделю. При сборе гороха на зеленые стручки надо заканчивать обработку не позже, чем за 4 недели до сбора. При сборе зрелого зерна вредное влияние инсектицида почти исключено. I не придает гороху дурного запаха и не ухудшает его вкуса. И. М.

7361. Эндрин в борьбе с *Pyrilla perpusilla* Wlk. **на сахарном тростнике. Гупта, Авастхи** (Endrin in the control of sugarcane leafhopper (*Pyrilla perpusilla* Wlk.). Gupta B. D., Avasthy P. N.), Indian Sugar, 1955, **4**, № 11, 557, 559 (англ.)

Хорошие результаты дает применение эндрина в дозе 0,12 *кг/га*. Ю. Ф.

7362. Безопасное применение дуста дильдрина в борьбе с овечьим рунцом. Пфадт, Рифф (Safe use of dieldrin dust for sheep ked control. Pfadt R. E., Ryff J. F.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 2, 195—198 (англ.)

Через 9 дней после опыливания овец против овечьего рунца *Melophagus ovinus* 1%-ным дустом дильдрина в почках, жире, печени и мясе найдено в среднем 0,31; 0,5; 0,04; 0,07 *мг/кг* инсектицида соответственно. Через 86 и 191 день кол-ва инсектицида во всех случаях были за пределом чувствительности метода анализа (0,1 *мг/кг*). Лишь в шерсти на 86 день содержалось 0,15 *мг/кг*, а на 191 день стало также меньше 0,1 *мг/кг*. После опыливания отмечены небольшие патологические изменения в тканях почек, печени, а через 191 день отклонений от нормы не было. Данные показывают, что при такой обработке не создается опасности для потребителей как баранины, так и овечьей шерсти. Ю. Ф.

7363. Введение γ-ГХЦГ в мастику для натирки полов в борьбе с «серебристой рыбкой». Беккел (Lindane applied in liquid floor wax for control of silverfish (*Thysanura*). Beckel W. E.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 2, 221 (англ.)

В борьбе с «серебристой рыбкой» (*Thysanura*) эффективна натирка полов мастикой с введением в нее 1% γ-ГХЦГ (в виде масляного р-ра или порошка для суспензии). На только что обработанном полу насекомые погибают через 2—5 мин. Через 1—3 дня после обработки продолжительность контакта должна быть 25 мин., а через 11—14 дней гибель насекомых наступает только через 1,5 часа контакта с полом. Удовлетворительный эффект наблюдается при еженедельной или более частой натирке полов. Ю. Ф.

7364. Опыт противоклещевой обработки сельскохозяйственных животных препаратами ДДТ и гексахлорана в условиях Воронежской области. Болгов Я. С., Покровская Е. И., Тр. Воронежск. обл. н.-и. вет. опыт. ст., 1955, № 4, 173—177

Первую противоклещевую обработку животных, подвергающихся нападению клещей *Dermacentor marginatus* Sulz. и *Ixodes ricinus* L. следует проводить за 1—2 дня до выгона их на пастбище (в первую половину апреля): вторую — через 7—10 дней после первой (в третью декаду апреля); третью — через 7—10 дней после второй (в первую декаду мая). Этих трех обработок достаточно, чтобы предохранить животных на целый сезон от клеща *D. marginatus*. От клещей *I. ricinus* и *Haemaphysalis punctata* Can et Fanz. обработку следует повторять. Наилучшее акарицидное и профилактич. действие оказали 5 и 2,5 %-ные р-ры ДДТ и 2,5%-ный р-р гексахлорана в соляровом масле. Акарицидное действие препаратов заметно ослабевает через 7—10 дней и почти совсем исчезает через 12—15 дней. 3- и 4-кратная противоклещевая обработка с промежутками в 7—10 дней снижает заклещеванность животных, плодовитость сытых самок клещей и ведет к уменьшению «баланса клещей» на пастбищах, а также предохранению лошадей от заболевания пироплазмозом. В районах проведения противоклещевых обработок достигнуто значительное снижение заболеваемости гемоспоридиозами крупного рогатого скота. Л. В.

7365. Чувствительность четвертой стадии личинок *Anopheles gambiae* **к масляным растворам ДДТ и дильдрина в полуестественных условиях. Уэбб** (The susceptibility of fourth-stage larvae of *Anopheles gambiae* to oil solutions of DDT and dieldrin under semi-natural conditions. Webbe G.), E. Afric. Med. J., 1955, **32**, № 2, 41—45 (англ.)

Описан новый метод испытания масляных р-ров ДДТ и дильдрина (I) против личинок комаров. Серия бетонных сосудов размером 250×300×85 *см*³ заполнены почвой на высоте до 45 *см*, почва утрамбована в виде водоема глубиной в центре 12 *см*. В водоемы, заполненные водой, помещают определенное кол-во личинок четвертого возраста *Anopheles gambiae* и через 2 часа пипеткой вводят ДДТ или I. В контрольный сосуд вводят масло. Через 48 час. извлекают оставшихся в живых личинок. Метод сочетает точность лабор. в условиях, близких к полевым. 100%-ная гибель личинок через 48 час. достигается при дозе 24 *г/га* ДДТ и 1 *г/га* I. М. Г.

7366. Хеморецепция у насекомых и действие ДДТ. Смит, Ройс (Chemoreception in insects and the action of DDT. Smyth Thomas, Jr, Royse Chester C.), Biol. Bull., 1955, **108**, № 1, 66—76 (англ.)

ДДТ, повидимому, не стимулирует чувствительных окончаний, но делает их способными к повторяющимся разрядам при стимулировании толуолом или бензолом. Предварительная обработка ДДТ примерно в девять раз понижает порог восприятия сахара восприимчивыми к ДДТ комнатными и мясными мухами. Сахарный порог устойчивых мух не меняется. Предварительная обработка ДДТ не меняет величины порога отталкивания солью или спиртом, добавленным к воде или к р-ру сахара. Восприимчивые к ДДТ мухи в отличие от устойчивых при предоставлении им свободного выбора проводили большее время на участках, обработанных ДДТ. Поверхности, обработанные ДДЭ и 1,1-*бис*- (*п*-хлорфенил)- этаном не отличались от контрольных поверхностей. Ю. Ф.

7367. Предварительное изучение генетики устойчивости комнатных мух к ДДТ. Мельцер, Керн (A preliminary study of the genetics of DDT resi-

stance in houseflies. Maelzer D. A., Kirk R. L.), Austral. J. Biol., Sci., 1953, 6, № 2, 244—256 (англ.)

Изучена устойчивость к ДДТ мух, полученных от скрещивания устойчивой и неустойчивой рас. Приведен обзор литературы по генетике устойчивости мух к ДДТ. Ю. Ф.

7368. Борьба со вшами на цыплятах с помощью хлорорганических инсектицидов. Фэргайлд, Дам (Lice control on chickens with chlorinated hydrocarbon insecticides. Fairchild H. E., Dahm Paul A.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 141—146 (англ.)

В борьбе со вшами на цыплятах эффективны однократные обработки 1,5%-ным дустом альдрина (I), 5%-ным хлордана (II), 1%-ным дильдрина (III), 1,5%-ным гептахлора (IV) и 1%-ным линдана (V) в дозах ~15 *г* дуста на цыпленка. Большинство вшей погибало через 48 час. после обработки, и птицы оставались свободными от паразитов в течение всего времени опыта 10—21 день, а возможно и дольше. Эффективен также однократный рассев дустов вручную на подстилку в помещении птичника при расходе 0,906 *кг* дустов I, II и V на 9,3 $м^2$. Цыплята, обработанные 1,0, 0,25 и 0,0625%-ными дустами III и V, не обнаруживали признаков отравления и развивались нормально. Остатки инсектицида в коже цыплят через две недели после обработки дустами V были 7,5, 0,84 и 0,44 *мг/кг* соответственно. Остатки III в жире через 12 недель после обработки 1,0 и 0,25%-ным дустом из расчета 10 *г* на цыпленка были 1 и 3 *мг/кг* соответственно. Ю. Ф.

7369. Изучение некоторых фосфорных соединений в борьбе против личинок оводов. Рот, Эдди (Tests with some phosphorus compounds against cattle grubs. Roth A. R., Eddy Geines W.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 201—202 (англ.)

В борьбе с оводами изучены препараты Байер 21/199, 21/200, L 13/59 и хлортион. Обработка проводилась втиранием жесткой щеткой суспензий или эмульсий в спину животных. Препарат 21/199 в 1%-ной конц-ии уничтожает всех личинок оводов в течение недели после обработки. При конц-ии 0,5% несколько личинок остались живыми после первой недели, но погибли к концу второй недели. 21/200 вызывает полную гибель личинок при 1% и 0,5%, но не при 0,25%-ной конц-ии. L 13/59 в 1%-ной конц-ии уничтожает всех личинок. В конц-ии 0,5% 91% личинок погибло между второй и третьей неделями. 1%-ная суспензия и 0,5—5,0%-ные эмульсии хлортиона не дали полной гибели личинок в течение 3 недель. 21/199 и ротенон испытывались опрыскиванием животных. 21/199 в конц-ии 0,5% оказался более эффективным и более быстро действующим препаратом, чем стандартный препарат ротенона. Ю. Ф.

7370. Химическая борьба с хлопковой совкой на сорго. Беркхардт, Брейтхаупт (Chemical control of the corn earworm in sorghum heads. Burkhardt C. C., Breithaupt M. P.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 225 (англ.)

В борьбе с хлопковой совкой *Heliothis armigera* Hbn на сорго изучено опрыскивание эмульсиями эндрина (0,48 и 0,67 *кг/га*), гептахлора (1,4 *кг/га*), линдана (0,48 и 0,56 *кг/га*), токсафена (5,6 *кг/га*), паратиона и эндрина (0,56 и 0,48 *кг/га* в 3,78 *л* масла соответственно), OS-1808 и OS-2046 (по 0,56 *кг/га*) и ДДТ (3,1 *кг/га*). Системный инсектицид OS-2046 через 24 и 96 час. дал смертность 96 и 100% соответственно, а ДДТ 84—95%, OS-1808 показал низкую эффективность. Гептахлор через 24 часа дал только 41%, но через 96 час. 90% смертности. По другим обработкам смертность колебалась от 60 до 72% через 24 часа и от 85 до 95% через 96 час. OS-2046 несколько фитотоксичен. Ю. Ф.

7371. Борьба с подгрызающей совкой на люцерне. Пфадт (Control of army cutworms in alfalfa. Pfadt R. E.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 227 (англ.)

В борьбе с подгрызающей совкой *Chorizagrotis auxiliaris* (Grote) изучено опрыскивание девятью хлорорганич. инсектицидами. Эндрин (I) в дозе 0,22 *кг/га*, дилан 0,28 *кг/га*, ДДТ 2,24 *кг/га* и дильдрин (II) 0,42 *кг/га* были наиболее эффективны и дали снижение численности гусениц на 92, 86; 80 и 76% соответственно. II в дозе 0,28 *кг/га*, гептахлор 0,56 *кг/га*, хлордан 2,24 *кг/га*, токсафен 2,24 *кг/га*, альдрин 0,56 *кг/га* менее эффективны и дали снижение численности вредителя на 47, 41, 35, 31 и 23% соответственно. При укосе через 55—80 дней после обработки I в дозах 0,22 и 0,33 *кг/га* на люцерне не было обнаружено остатков препарата. Ю. Ф.

7372. Рядковое внесение инсектицидов в борьбе с *Hylastinus obscurus* (Marsh) на клевере. Универ, Хейне (Band placement of insecticides for clover root borer control. Weaver C. R., Haynes J. L.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 190—191 (англ.)

Альдрин (0,28—1,68 *кг/га*) и ГХЦГ (0,84—2,24 *кг/га*) при смешении с удобрениями и при высеве вместе с семенами клевера дают хороший эффект в борьбе с вредителями клевера *Hylastinus obscurus* (Marsh) в дозах, значительно меньших, чем при наземной обработке. На обработанных участках второй укос сена повышается на 34—82% в сравнении с контролем. Ю. Ф.

7373. Сравнительная токсичность некоторых инсектицидов для цикадки *Peregrinus maidis* (Ashm.) и хищника ее яиц. Верма (Comparative toxicity of some insecticides to *Peregrinus maidis* (Ashm.) and its eggpredator. Verma Jit Singh), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 205—206 (англ.)

Токсичность изученных инсектицидов для цикадки *Peregrinus maidis* (Ashm.) уменьшается в следующем ряду: паратион (I), линдан (II), ДДТ, хлордан (III), а для хищника ее яиц *Cyrtophinus mundulus* — II, I, ДДТ и III, Все четыре инсектицида более токсичны для хищника, чем для вредителя. Ю. Ф.

7374. Борьба с садовым мотыльком на кукурузе. Гамильтон, Хилл (Garden webworm control on corn. Hamilton Eugene W., Hill Roscoe E.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 224 (англ.)

Садовый мотылек *Loxostege similalis* (Guen.) наносит существенный вред посевам люцерны, сои и кукурузы. В борьбе с ним изучено опрыскивание препаратами токсафена, ДДД, эндрина (I) и альдрина (II) в дозах 2,24; 2,24; 0,45; 0,56 *кг/га* соответственно. Наилучшие результаты дает обработка I. II не дал положительного эффекта. Ю. Ф.

7375. Изучение акарицидов против коричневого пшеничного клещика *Petrobia latens* (Müller). Гендерсон, Тилтон (Tests with acaricides against the brown wheat mite. Henderson Chas. F., Tilton Elvin W.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 157—161 (англ.)

Изучена эффективность различных акарицидов против клещика *Petrobia latens* (Müller) путем опрыскивания с помощью наземной аппаратуры. Эффективность препаратов (приведены дозировки в *кг/га*) следующая: деметон (II) 0,56 > паратион (I) 0,56 > I 0,28 = II 0,28 > метацид 0,28—0,56 > шралан 0,56 > НГД 0,56—1,12 > хлорбензилат 0,56 > арамит 0,37—0,74 = овотран 0,56 — 1,12 = соединение 923 1,12 — 2,24 > ТЭПФ 0,28 — 0,56 = ЭПН 0,56 = малатион 0,84 — 1,68 = R-242 1,12—2,24 = = токсафен 3,33 = соединение 876 0,56 = эндрин 0,168—

0,33 = ДМК 0,28 — 0,56 > ГХЦГ 0,56 — 1,12. Эти данные основаны на учетах, проводившихся примерно через 5 дней и через 2 недели после обработки, и поэтому включают как остаточную, так и начальную эффективность. Метилпаратион сравнивался с I и оказался значительно менее эффективным. Хотя II и I явились наиболее удовлетворительными акарицидами, необходимо изыскивать акарициды, обладающие большей продолжительностью действия и большей эффективностью при низких т-рах. Ю. Ф.

7376. Борьба с двупятнистым паутинным клещиком на фасоли. Тогаси, Паркер (Control of the two-spotted spider mite on bush beans. Togashi Satoru, Parker Ralph L.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 2, 177—179 (англ.)

В борьбе с клещом *Tetranychus bimaculatus* Harvey на фасоли изучены водн. суспензии смачивающихся порошков (СП) (~1 *кг* СП на 1000 *л* воды) 15%-ного СП арамита (I), 25%-ного малатиона (II), 50%-ного овотрана (III), 25%-ного хлорбензилата (IV), 25%-ного диазинона и ЭПН-300, а также эмульсия 57%-ного концентрата II (~4,5 *л* на 1000 *л* воды). Однократная обработка суспензиями I, II, III дает смертность клеща через 19 дней соответственно 99, 14 и 99,9%. III обладает овицидным действием, II дает хорошую начальную смертность, но необходимы повторные обработки. При обработке горшечной культуры фасоли суспензиями I, II, IV и ЭПН через 9 дней смертность клеща была 94, 91, 95 и 85% соответственно. III в средине августа дал смертность 89%, а в начале сентября 98%. Эмульсия II дала 88% смертности. На одном из сортов фасоли после обработки суспензией II отмечено небольшое пожелтение листьев. Ю. Ф.

7377. Системный эффект некоторых химических соединений, введенных кроликам, на постельного клопа и клеща. Адкинс, Соуэлл, Арант (Systemic effect of selected chemicals on the bed bug and lone star tick when administered to rabbits. Adkins Theodore R., Jr, Sowell Wendell L., Arant F. S.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 2, 139—141 (англ.)

Изучен эффект 13 соединений при введении их кроликам через рот, на личинок 5-летнего возраста постельного клопа *Cimex lectularius* L. и нимф клеща *Amblyomma americanum* (L). Инсектициды вводились в сублетальных дозах: Байер L 13/59 (I) 200 *мг/кг*, Байер 18/178 (II) 130 *мг/кг*, Байер 21/116 (III) 125 *мг/кг*, гексаметилфосфамид (IV) 1300 *мг/кг* и шрадан (V) 20 *мг/кг*. I, II, III вызывали 100%-ную смертность клопов и клещей, питавшихся на обработанных животных. IV вызвал 63%-ную смертность клопов и 100%-ную — клещей. V не действовал на клещей, но дал 100%-ную гибель клопов. В изученных дозах эти инсектициды не вызывали у кроликов признаков отравления. Восемь других соединений — смесь Ладнера (8800 *мг/кг*), фенилэтиловый спирт (1000 *мг/кг*), фенилэтилбутират (1000 *мг/кг*), и изооктилтиогликолят (1000 *мг/кг*), малатион (800 *мг/кг*) и хлортион (375 *мг/кг*) не вызывали существенной смертности клопов и клещей. Ю. Ф.

7378. Изучение действия фосфорорганических инсектицидов на хлебного клопа (*Eurygaster integriceps* Put) **при помощи методики меченых атомов. Коссобутский В. И.**, Зоол. ж., 1955, **34**, № 4, 800—805

При помощи меченых по фосфору ВИЗР-211 и тиофоса (дуст) в лабор. условиях на вредной черепашке установлена зависимость инсектицидного действия этих в-в от физиологич. состояния клопов и от способов применения препаратов. С. И.

7379. Различия в восприимчивости черного таракана к некоторым инсектицидам в зависимости от пола и стадии развития. Кокран (Differential susceptibility of the sexes and developmental stages of the american cockroach to several insecticides. Cochran Donald G.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 2, 131—133 (англ.)

Изучена сравнительная устойчивость самцов и самок черного таракана *Periplaneta americana* (L.) к некоторым хлорорганич. инсектицидам (I). В общем взрослые самки менее восприимчивы к действию I, чем самцы. Однако половые различия к отдельным I количественно не одинаковы. К действию линдана, дильдрина, ДДТ, токсафена, хлордана и метоксихлора самки более устойчивы, чем самцы, в 5,5; 5,0; 4,4; 3,2; 2,0 и 2,5 раза соответственно. Разницы в восприимчивости к ДДТ между взрослыми самками и личинками самцов и самок не обнаружено. Ю. Ф.

7380. Инсектициды против хлопковой совки на кукурузе. Понд (Insecticides against the corn earworm in new brunswick. Pond D. D.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 2, 198—199 (англ.)

В борьбе с периодически появляющейся в районе Нью-Брансуик хлопковой совкой на кукурузе при слабой и средней зараженности хорошие результаты дают минер. масло, 5%-ный дуст ДДТ, 3%-ный дуст ДДД или 40%-ный дуст рианин. Однократная обработка 3%-ным дустом ДДД дала удовлетворительные результаты при сильной зараженности в 1951 г. Однако в 1952 г. две такие обработки не дали эффекта. Ю. Ф.

7381. Производство гаматокса. Бырды (Produkujemy gamatox. Byrdy Stanisław), Chemik, 1955, **8**, № 3, 77—80 (польск.)

Описаны свойства и токсич. действие гаматокса и способы его получения и применения. С. Д.

7382. Изучение отпугивающих веществ для борьбы с комарами. Коула, Дурасова (Studium odpuzujících látek proti komárum *Aëdes sticticus*. Koula V., Dûrasová M.), Zool. a entomol. listy, 1955, **4**, № 2, 175—182 (чеш.; резюме русс., нем.)

В лабор. опытах на *Musca domestica* L. изучались следующие отпугивающие в-ва: диметилфталат (I), диэтилфталат, дибутилфталат, кумарин, коричный спирт (II), N-β-хлорэтилтрихлорацетамид, этиловый эфир кетопимелиновой к-ты, этиловый эфир гидрокоричной к-ты, индалон (III), этиловый эфир α,α-диметилдигидропирен-α-кубоновой к-ты, метиловый эфир кетопимелиновой к-ты и др. (всего 13 в-в). Лучшие результаты были достигнуты с II. Полевые опыты проводились в местности, сильно зараженной *Aëdes sticticus*, при непосредственном намазывании частей тела людей и животных и пропиткой защитных сеток и носков. В-ва и их смеси друг с другом испытывались в виде концентратов и в р-рах ацетона и спирта. Стандартом служил I. Во время опытов изучался не только период от нанесения в-ва до первого укуса, но и общий период защитного действия. Наибольшим отпугивающим действием при опытах на людях обладала смесь (1 : 1) III с I, на животных — I в виде концентрата. Прибавки синергистов не увеличивали отпугивающего действия. Раздражающее действие замечено при нанесении на кожу II и в-в, растворенных в органич. р-рителях. И. М.

7383. Колориметрическое определение О,О-диалкил-1-окси-2,2,2-трихлорэтилфосфонатов. Джанг, Бартел, Холл (Colorimetric determination of O,O-dialkyl 1-hydroxyphosphonates derived from chloral. Giang Paul A. Barthel W. F., Hall S. A.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 25, 1281—1284 (англ.)

Эфиры с общей ф-лой $(RO)_2P(O)CH(OH)CCl_3$ (I), полученные конденсацией хлораля с эфирами фосфористой к-ты, дают $CHCl_3$ при сжигании в токе воздуха при 550° в спец. микропечи (дана схема аппаратуры); от-

ходящие газы улавливаются водн. р-ром C_5H_5N, охлажденном во льду с солью. Аликвот полученного р-ра нагревают с 0,25 н. NaOH, отфильтровывают и интенсивность образовавшейся красной окраски измеряют на калориметре. Чувствительность метода 20 γ I (R = = CH_3). При помощи этого метода проанализированы следующие I (дается R и т. пл.): CH_3, 78—80°; C_2H_5, 55—56°; C_3H_7, 68—70,5°, *изо*-C_3H_7, 105—106,5°; C_4H_9, жидкость $n_D^{25} = 1{,}4718$; определена растворимость в воде (дается R и растворимость при 25°, *г* на 100 *мл*): CH_3, 15,4; C_2H_5, 13,1; C_3H_7, 0,74; C_4H_9, 0,18; растворимость I (R = CH_3) (дается р-ритель, растворимость при 25°, *г* на 100 *мл*): *н*-гексан, 0,08; *н*-пентан, 0,10; C_6H_6, 15,2; серный эфир, 17,0; $CHCl_3$, 75,0. К. Ш.-Ш.

7384. Новый метод биологического определения остатков инсектицидов. Берчфилд, Хартцелл (A new bioassay method for evaluation of insecticide residues. Burchfield H. P., Hartzell Albert), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 2, 210—214 (англ.)

Описан метод определения токсичных остатков инсектицидов, основанный на определении времени, необходимого для подавления у 50% личинок комаров способности мигрировать под влиянием света в зависимости от конц-ии препарата. Оптимальные кол-ва инсектицидов, определяемых этим способом (в *мг/кг*): аллетрин 1,0—0,1, линдан 0,2—0,01, метоксихлор 0,2—0,08, паратион 0,2—0,02, ДДТ 0,1—0,005, гептахлор 0,1—0,005, хлордан 0,2—0,01, альдрин 0,2—0,005 и токсафен 1,0—0,05. Ю. Ф.

7385. Метод удаления остатков инсектицидных суспензий с опрысканных поверхностей. Барлоу (A method for removing insecticide residues of wettable powders from sprayed surfaces. Barlow F.), Bull. Organis. mond. santé, 1955, **12**, № 3, 359—364 (англ.; резюме франц.)

Метод основан на снятии остатков инсектицида с поверхности с помощью липкой тесьмы и пригоден для лабор. практики. Эффективность метода 95—97%. М. Г.

7386. Вкус картофеля, выращенного в почве, обработанной хлорданом, гептахлором, дильдрином, альдрином или эндрином. Керкпатрик, Линтон, Маунтджой, Олбрайт (Flavor of sebago potatoes grown in soil treated with chlordan, heptachlor, dieldrin, aldrin, or endrin. Kirkpatrick Mary E., Linton Grace S., Mountjoy Beatrice M., Albright Linda C.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 5, 409—412 (англ.)

Проведены трехлетние опыты по изучению вкуса картофеля, выращенного в почве, обработанной хлорданом (I), гептахлором (II), дильдрином (III), альдрином (IV), или эндрином (V). Инсектициды испытывались методом сплошного внесения в почву, или только в борозду. Испытания первого года показали, что не наблюдалось заметного изменения вкуса у картофеля, выращенного в почве, обработанной I, II, III и IV. Во втором году после внесения инсектицидов в почву в одном месте наблюдалось некоторое изменение вкуса и запаха картофеля при применении II, I, III и V. В другом месте ни IV, ни II не вызывали изменения вкуса и запаха. Выращивание картофеля в третьем последовательном году после обработки IV, II или I не привело к изменению вкуса вареного картофеля. Не отмечено значительной разницы между вкусом здорового и поврежденного проволочником картофеля с необработанного участка в третьем году. Некоторое изменение вкуса и запаха картофеля можно объяснить загрязнениями почвы от обработки другими инсектицидами, причем они зависят от состава инсектицида, типа почвы и местных условий. Инсектициды испытывались в следующих дозах: I 6,72; II, III и IV 2,24 и V 1,12 *кг/га*. Л. В.

7387. Привкус и содержание гексахлорана в арахисе в севообороте с хлопчатником, опыливавшимся гексахлорановыми инсектицидами. Рейнольдс, Гилпин, Хористейн (Flavor and benzene hexachloride content of peanuts grown in rotation with cotton dusted with insecticides containing benzene hexachloride. Reynolds Howard, Gilpin Gladys L., Hornstein Irwin), Circ. U. S. Dept. Agric., 1954, № 952, 26 (англ.)

В полевых производственных условиях при выращивании арахиса (А) после хлопчатника (Х), обрабатывавшегося в предшествующие годы ГХЦГ в различных дозах, не установлено четкой зависимости наличия привкуса и запаха от кол-ва ГХЦГ в почве и в А, определявшихся хим. путем. На эксперим. участках, где А шел после Х, обрабатывавшегося необычно большими дозами препарата ГХЦГ (4,26 или 5,7 *кг/га* γ-изомера I) на основе технич. ГХЦГ с 13% I А обладал определенным привкусом, и хим. анализом, найдены значительные кол-ва ГХЦГ как в плодах, так и в почве. Интенсивность привкуса зависела от дозы ГХЦГ, которой обрабатывался Х. Существенной зависимости привкуса от обработки инсектицидом не обнаружено в А, который выращивался после Х, обработанного препаратом, содержащим 1,45—5,6 *кг/га* I из ГХЦГ с 36% I. Хим. анализом обнаружены незначительные кол-ва ГХЦГ как в плодах, так и в почве. Ю. Ф.

7388. Изучение привкуса и анализ остатков на салате, обработанном малатионом. Гопкинс, Яман, Каррут (Flavor evaluation and residue analysis of malathion — treated lettuce. Hopkins Lemac, Yaman I. K. Abu, Carruth L. A.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 2, 151—152 (англ.)

При обработке салата малатионом в рекомендуемых эффективных дозах и при уборке через 3—12 дней после обработки не обнаружено остатков препарата и не отмечено постороннего привкуса. Ю. Ф.

7389. Токсичность некоторых хлорсодержащих инсектицидов, в основном альдрина и дильдрина, для лабораторных животных. Трион, Кливленд (Toxicity of certain chlorinated hydrocarbon insecticides for laboratory animals, with special reference to aldrin and dieldrin. Treon Joseph F., Cleveland Frank P.), J. Agric. and Food Chem. 1955, **3**, № 5, 402—408 (англ.)

Определена токсичность четырех полихлорированных диэндометиленнафталинов альдрина (I), изодрина (II), дильдрина (III) и эндрина (IV) для крыс и кроликов при оральном введении или при соприкосновении с кожей. Установлено, что токсичность препаратов зависит не только от состава в-ва, но в большей степени от пространственной конфигурации. При длительном кормлении крыс I, III и ДДТ в дозах 2,5; 12,5 и 25 *мг* на *кг* корма и собак I и III в дозах 1—3 *мг* на *кг* корма неблагоприятного эффекта не наблюдается. LD_{50} для I и III 45,9 и 38,3 *мг/кг*, для II и IV 16,4 и 16 *мг/кг* соответственно (на молодых самках крыс). Самки кроликов более чувствительны к II и IV. LD_{50} составляет для I 50—80, III 45—50, II 5—7, IV 7—10 *мг/кг*. Значительное падение токсичности для крыс наблюдалось при восстановлении двойной связи у I и II. LD_{50} составляет для дигидроальдрина 420—620, для дигидроизодрина 180—280 *мг/кг*. Л. В.

7390. Факторы, влияющие на эффективность педальных опрыскивателей. Брус, Деккер (Factors affecting the performance of treadle sprayers. Bruce

W. N., Decker George C.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 167—169 (англ.)

Изучена обработка животных различными инсектицидными составами и отпугивающими в-вами в борьбе с оводами (главным образом *Tabanus sulcifrons*). Обработка проводилась с помощью педальных опрыскивателей (ПО). Установлено, что большое значение имеет расположение таких установок. Наиболее благоприятные результаты получаются, если животные подвергаются обработке несколько раз в день, особенно в период наибольшей активности оводов. Хорошие результаты дает такое расположение ПО, которое обеспечивает свободное посещение их животными в течение дня. Однако к таким ПО животные привыкают не сразу, а лишь через некоторое время. Хотя расположение ПО играет большую роль, чем выбор препаратов, отмечено, что лучший результат дает бутоксиполипропиленгликоль (М = 800) и составы, содержащие этот препарат. Хорошие результаты дает смесь 10% пиперонилбутоксида или 25% МЖК и 1% пиретрина. Аллетрин менее эффективен. Высоко эффективны также изоборнилтиоцианацетат и ди-N-пропилизоцинхомерат.

Ю. Ф.

7391. Исследование фунгицидов. Флориан (Antimykoticumokra vonatkozó vizsgálatok. Flórián Ede), Dörgyógy és venerol. szemle, 1955, **9**, № 3, 89—94 (венг.; резюме русс., нем.)

Исследовано in vitro фунгицидное действие 20 препаратов против грибка *Epidermophyton* Kaufmann — Wolf, заражающего оборудование бань. Для дезинфекции бань рекомендовано обмывание 0,1%-ным р-ром нитрогенола или опыливание порошком *n*-хлорбензойнокислого Na. Для лечения больных, по результатам исследования in vitro и по клинич. опыту, наиболее пригодным оказался меркурохром. Исследование in vitro зараженных микроспорией волос показало возможность лечения грибковых заболеваний волос, не прибегая к эпиляции, хлоридами или бромидами четвертичных аммониевых оснований.

Л. Ш.

7392. Органические фунгициды. 1-производные сульфонамида. Вефлер, Гассер, Марго, Жизен (Über organische Fungizide. Sulfonamid-Derivate. Waeffler R., Gasser R., Margot A., Gysin H.), Experientia, 1955, **11**, № 7, 265—266 (нем.; резюме англ.)

Исследованы органич. производные сульфонамида: хлорметансульфон - N - трихлорметансульфениланилид Cl — CH_2 — SO_2 — N ($SCCl_3$) — C_6H_5 (хлорсульфан-G 24 409) (I), т. пл. 133—134°; метансульфон-N-трихлорметансульфениланилид CH_3 — SO_2 — ($SCCl_3$) — C_6H_5 (норсульфан-G 24 505) (II), т. пл. 114—115°; метансульфон-N-трихлорметансульфенил-4-хлоранилид CH_3—SO_2— — N ($SCCl_3$) — C_6H_4 — Cl-*n* (месульфан-G 26 156) (III), т. пл. 113—114°. Все три соединения в х. ч. виде представляют собой бесцветные кристаллич. в-ва, нерастворимые в воде, легко растворимые в органич. р-рителях (ацетон, бал., хлф.), умеренно растворимые в спирте, устойчивые к к-там и медленно разлагающиеся щелочами. Технич. продукты желтого цвета. LD_{50} этих соединений для мышей и крыс > 5 *г/кг*. Препараты не обладают инсектицидным и акарицидным действием и безвредны для пчел. Фунгицидное действие было испытано в лаборатории, теплицах и поле на сельдерее против *Septoria apii*, на винограде против *Plasmopara viticola* и *Uncinula necator*, на картофеле против *Phytophthora infestans*, на яблонях против *Venturia inaequalis* и *Podosphaera leucotricha*. Опыты как в теплицах, так и в поле показали, что I, II, III не фитотоксичны и благоприятно влияют на рост растений, обладают фунгицидной активностью, сравнимой с активностью каптана и цинеба. Наиболее активен III.

И. М.

7393. Использование хлорной извести для борьбы с мускардиной тутового шелкопряда. Дикасова Е. Т., Докл. АН УзССР, 1955, № 5, 41—44 (резюме узб.)

Изучена возможность применения хлорной извести (I) сухой и в виде 1 и 2% водн. р-ров для борьбы с мускардиной тутового шелкопряда. Активный хлор выделяется при смешивании I с 10% HCl (к-та) (II). Cl_2, полученный в результате смешивания 10 *г* I с 160 *мл* II на 1 $м^3$ герметически закрытого помещения, снижает смертность гусениц от мускардины и не оказывает на них угнетающего воздействия. В не закрытых герметически помещениях можно применять сухую I, рассыпая ее под подстилкой пораженных мускардиной гусениц.

М. Г.

7394. Улучшенный метод определения тканевой токсичности для оценки гермицидных соединений. Салл (An improved tissue toxicity technique for the evaluation of germicidal substances. Salle A. J.), Appl. Microbiol., 1955, **3**, № 2, 63—66 (англ.)

Предложен новый метод одновременного определения токсичности гермицидов для животных тканей и для микроорганизмов.

Ю. Ф.

7395. Изучение предуборочного опрыскивания фруктовых деревьев фунгицидами. Миллер (Preharvest fungicidal spray studies on fruits trees. Miller Paul R.), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 3, 58—59, 119—121 (англ.)

Для борьбы с болезнью персиков, вызываемой *Moilinia fructicola*, испытаны каптан, цирам, пентахлорнитробензол, смачивающаяся сера (I), гипохлорит натрия, фигон 40, марганцевая соль этиленбисдитиокарбаминовой к-ты, ванцид 51 (Zn-соль диметилдитиокарбаминовой к-ты, цинковая соль 2-меркаптобензотиазола), полисульфид Ca (II) *о*-фенилфенолят Na, бромистый лаурилизохинолиний, полисульфид Na, эксперим. фунгицид XSF 3, содержащий серебро; фенилмеркурацетат и ацетат фенилмеркурмоноэтаноламмония. В условиях Калифорнии в случае дождя во время сбора персиков хорошим средством, останавливающим начинающееся заражение и предотвращающим дальнейшее заражение, являются комбинации I и II.

К. Б.

7396. Требования к фунгицидам для некоторых материалов, применяемых в авиации. Баканускас, Принс (Requirements for fungicides in selected air force materials. Bakanauskas Sam, Prince Alton F.), Appl. Microbiol., 1955, **3**, № 2, 86—89 (англ.)

Для защиты хлопчатобумажных тканей в авиации США применяют четыре препарата: 2,2′-динокси-5,5′-дихлордифенилметан (I), 8-оксихинолинолят меди (II), синергич. смесь (III) цинковой соли диметилдитиокарбаминовой к-ты (IV) и 2-меркаптобензотиазола (смесь содержит не менее 95% IV) и дегидроабиетиламмоний пентахлорфеноксид (V). Ленты и ремни из хлопчатника защищают от микроорганизмов, пропитывая I в конц-ии 0,18—0,25% по меди, а также IV или V, так как при этом исключается возможность коррозии в местах соединения ткани с латунными деталями. Для тканей с виниловым покрытием применяют II в конц-ии 1,25—1,5%, вводя его только в пластикат. Другие фунгициды (нафтенат меди, I и додецилдиметилбензиламмоний циклопентан) также дают положительный эффект, но их необходимо вводить в пластикат и в ткань, что удорожает стоимость продукции. Для защиты виниловых трубок в пластикат вводят 0,25% 1-фтор-3-бром-4,6-динитробензола. Особые сложности вызывает введение фунгицидов в изделия из резины. I вызывает ускорение старения резины из натурального каучука. IV в токсич. конц-ях также ускоряет старение этой резины, GR-S и неопрена. На физ.свойства неопрена и GR-S существенно не влияют I и II, а на свойства ре-

зины из натурального каучука I и V. Поэтому соответственно ведут и обработку (2%-ным кол-вом). Кожаные ремни, дубленные дубителями растительного происхождения, пропитывают О-фенилфенолом (1,4%). По предварительным данным нетоксичные фторсодержащие соединения 1-фтор-3-бром-4,6-, 1-фтор-3-хлор-4,6-, 1,3-дифтор-4,6- и 1-фтор-2,4-динитробензолы представляют интерес в качестве фунгицидов для пропитки кожаных ремней. Ю. Ф.

7397. Производные тиазола как возможные фунгициды. Часть I. 2-замещенные амино-4,5-диметилтиазолы. Дас, Мохапатра, Раут (Thiazole derivatives as possible fungicides. Part I. 2-substituted-amino-4 : 5-dimethylthiazoles. Das Nabin Kishore, Mohapatra G. N., Rout M. K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 1, 55—57 (англ.)

С целью испытания в качестве фунгицидов получены 13 4,5-диметил-3-ариламинотиазолов (I) и их Hg-производных — 2-(ацетоксимеркурариламино)-4,5-диметилтиазолов (II). 5,06 *г* фенилтиомочевины (III), 0,9 *г* этилметилкетона и 4,5 *г* J_2 кипятили с обратным холодильником на водяной бане 24 часа и без холодильника 6—8 час. К окрашенной реакционной смеси прибавляли эфир и оставляли на 48 час. при периодич. перемешивании, эфир декантировали и к остатку при хорошем перемешивании прибавляли р-р $Na_2S_2O_3$ для удаления непрореагировавшего J_2. Для удаления непрореагировавшей III продукт кипятили с водой. Полученная смола не затвердевает при обработке конц. NH_4OH. Пикрат получен при обработке LiOH при встряхивании. Эфирный экстракт смолы после упаривания дает 4,5-диметил-2-фениламинотиазол, т. пл. 165°, выход 65%. Аналогично получены I. 1 моль тиазольного соединения растворяют в смеси C_2H_5OH с CH_3CO_2H и к нему прибавляют р-р 1,3 моля ацетата Hg в воде, подкисленный CH_3CO_2H. Через некоторое время начинает выпадать осадок. Смесь оставляют на ночь, отфильтровывают и осадок промывают несколько раз горячей водой и очень разбавл. CH_3CO_2H. Получены II. Приведены константы (дается арил, т. пл. в °С и выход в % для I и-для II): фенил, 175, 75; *о*-толил, 168, 51; 230, 69; *п*-толил, 167, 50;210, 67; *о*-хлорфенил, 120, 50; 165, 73; *м*-хлорфенил, 176, 56; 135, 71; *п*-хлорфенил, 104, 53; 145, 74; *о*-карбоксифенил 215, очень мал; 245, 65; *м*-карбоксифенил, 175, 44; 225, 63; *п*-карбоксифенил, 225, 43; 240, 60; α-нафтил, 85, 65; 260, 80; β-нафтил, 150, 65; 257, 82; *м*-нитрофенил, 182, 55; *п*-нитрофенил, 180, 58; >300, 73. Фунгицидные испытания проведены по методу Montgomery и Moore (J. Pomol. and Hort. Sci., 1938, **25**, 253) с небольшими изменениями на грибке *Alternaria Polanduii*. Немеркурированные тиазолы подавляют прорастание спор в конц-ии 100 *мг/кг*. При конц-ии 250 *мг/кг* споры подавляются на 25 — 30 %. Меркурированные тиазолы значительно эффективнее: полное подавление наступает при конц-ии 2 *мг/кг*. К. Ш.-Ш.

7398. Лабораторная оценка фунгицидов для предохранения влажного зерна. Шенк, Кеннеди (Laboratory evaluation of fungicides for the preservation of moist grain. Schenk R. U., Kennedy W. K.), Agron J., 1955, **47**, № 3, 128—130 (англ.)

На пшенице, содержащей 29,0% влажности, обработанной и необработанной различными фунгицидами, определялось выделение CO_2 и потеря сухого в-ва. Изучены 2,4,6-трихлорфенол (I) (0,125, 0,25 и 0,50%); 1-хлор-2-бутанон (II) (0,05 и 0,10%); тиомочевина (III) (0,10 и 1,00%) и этиловый спирт (IV) (0,80%). Необработанная и обработанная IV пшеница заплесневела через 4 дня и обнаружила наибольшую скорость выделения CO_2 и наибольшую потерю сухого в-ва. III задержала развитие плесеней на 3—4 дня, а выделение CO_2 было меньше, чем в контроле. II задержал развитие роста плесени примерно на 1 месяц и сильно снизил выделение CO_2 в течение первых 23 дней. Когда же пшеница, обработанная II, начала плесневеть, дыхание быстро возросло и превысило максим. скорость для пшеницы, обработанной III. I в дозах 0,25 и 0,50% предотвращал развитие плесеней в течение всего опыта (79 дней), потеря сухого в-ва была менее 5% (в контроле 46,8%) и выделение CO_2 незначительно. Ю. Ф.

7399. Снижение загнивания винограда при хранении путем полевых обработок фунгицидами. Харви (Decay in stored grapes reduced by field applications of fungicides. Harvey John M.), Phytopathology, 1955, **45**, № 3, 137—140 (англ.)

Применение фунгицидов в поле в дополнение к послеуборочной фумигации сернистым газом значительно снижает потери винограда от гнилей при хранении. Каптан, В-622 (2,4-дихлор-6-(*о*-хлоранилино)-*сим*-триазин) и Краг 5400 (α,α-тритиобис-(N-диметилтиоформамид)) значительно снижают загнивание, вызываемое *Botrytis cinerea* в годы, когда этот грибок играет основную роль в гниении винограда. Виноград, обработанный тетрахлорнитробензолом, был поражен гнилями в большей мере, чем необработанный виноград. Сравнительно небольшое кол-во гнилей связано с грибками *Cladosporium herbarum* и видами *Alternaria* и *Stemphylium*. На них фунгицидные обработки заметного влияния не оказали. Ю. Ф.

7400. Развитие фитофармации. Мюллер (Le développement de la phytopharmacie. Muller Paul), Rev. quim. e farmac., 1955, **20**, № 1, 3—18 (франц.)

Обзор. К. Б.

7401. Роль химических препаратов в уничтожении кустарников и лесов. Фрайер (The role of arboricides in bush and forest eradication. Fryer J. D.), J. Sci. Food and Agric., 1954, **6**, № 2, 73—78 (англ.)

Приведен обзор литературы по применению арсенита натрия, сульфамата аммония (I) и производных феноксиуксусной к-ты для борьбы с лесной и кустарниковой растительностью. Из опытов, проведенных в Африке, следует, что опрыскивание верхушек деревьев масляными р-рами или эмульсиями эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т не уничтожает деревьев, лучшие результаты дает прикорневое опрыскивание. В целях борьбы с мухой це-це может быть использовано уничтожение деревьев эфирами 2,4,5-Т, 2,4-Д и 2М-4Х, а также I. Может быть также применено опрыскивание верхушек деревьев бутиловым эфиром 2,4,5-Т (1,1 *кг/га*), вызывающее дефолиацию деревьев. Библ. 50 назв. К. Б.

7402. Химическая расчистка порослей. Фушар (Débroussaillement chimique. Fouchard D.), Agric. prat. 1953, 117, № 12, 561—562 (франц.)

Описано применение гербицидов для борьбы с древесной порослью. К. Б.

7403. Реакция зерновых на различную степень засорения горчицей полевой и результаты, полученные после ее удаления 2,4-Д или ручной прополкой. Берроуз, Олсон (Reaction of small grains to various densities of wild mustard and the results obtained after their removal with 2,4-D or by hand. 1. Experiments with wheat. Burrows V. D., Olson P. J.), Canad. J. Agric. Sci., 1955, **35**, № 1, 68—75 (англ.)

При опрыскивании пшеницы, засоренной горчицей полевой, бутиловым эфиром 2,4-Д, урожай зависит от фазы развития растений, на которой производилось опрыскивание. При опрыскивании в начале фазы 4 листьев горчицы урожай пшеницы увеличивается, а в фазе 5 листьев снижается. К. Б.

7404 К. Синтетические и органические сельскохозяйственные яды и их применение. Карумидзе (სინტეზურ-ორგანული სასოფლო-სამეურნეო შხამები და მათი გამოყენება. ქარუმიძე ს.), თბილისი, საქ. სსრ მეცნ. აკად. გამომც., 1954, 72 გვ. 80 კაპ. Тбилиси, Изд-во АН ГрузССР, 1954, 72 стр., 80 коп.) (груз.)

7405 П. Способ получения гексахлорциклогексана (Procédé de préparation de l'hexachlorure de benzéne) [Ethyl Corp.]. Франц. пат. 1068049, 22.06.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 4, 772 (франц.)]

Способ получения гексахлорциклогексана (I) состоит в том, что Cl_2 реагирует с бензолом (II), образуя р-р I во II, не выделяющий осадка I. Р-р промывается водн. р-ром NaOH, бо́льшая часть которого декантируется; образовавшаяся эмульсия разрушается и остатки водн. слоя удаляются. II отгоняется, расплавленный I охлаждается и затвердевает. С. П.

7406 П. Улучшенная обработка гексахлорциклогексана. Кларк, Крагг (Perfectionnements au traitement de l'hexachlorure de benzène. Clarke John T., Cragg Hoyt J.), [Ethyl Corp.]. Франц. пат. 1074005 30.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 975 (франц.)]

Метод повышения конц-ии γ-изомера (I) в смеси изомеров ГХЦГ состоит в том, что I экстрагируют из смеси р-рителем, содержащим несколько функциональных полярных групп, затем вымораживают для выкристаллизации I и получают продукт, обогащенный I. С. И.

7407 П. Производство ГХЦГ (Benzene hexachloride production) [Ethyl Corp.]. Англ. пат. 719655, 8.12.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 7180 (англ.)]

Разложение ГХЦГ в присутствии небольших кол-в соединений Fe в момент десорбции C_6H_6 и расплавления можно предотвратить прибавлением аминов. Предпочтительнее алифатич. амины с т. кип. >150°. При растворении белого ГХЦГ в C_6H_6, содержащем 0,0033% $FeCl_3$ от веса ГХЦГ, было найдено, что прибавление триамиламина (I) в кол-вах > 5-, но < 26-кратного от содержания Fe, предупреждает разложение при нагревании р-ра ГХЦГ при 150° и расплавлении. Амин может быть прибавлен к C_6H_6 во время хлорирования для получения ГХЦГ без влияния на выход γ-изомера. Разложение не предупреждается, если 0,084% I или трибутиламина прибавляют к предварительно очищ. C_6H_6 и хлорируют в системе, не содержащей Fe. К. Б.

7408 П. Способ приготовления производных тиофосфорной кислоты. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von Derivaten der Thiophosphorsäure. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 880443, 22.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, 12167 (англ.)]

0,0-диалкилтиофосфорилмонохлориды с азидами щел. металла в инертном р-рителе (предпочтительно кетоны) дают при повышенных т-рах бесцветные маслянистые в-ва ф-л $(RO)_2P(S)N_3$ (I). Водн. р-ры I обладают свойствами контактных инсектицидов. 33 *г* $(CH_3O)_2P(S)Cl$ прибавляется к суспензии 40 *г* порошкообразного NaN_3 в 200 *см*^{3} сухого $(CH_3)_2CO$, смесь кипятится 20 час., соли отфильтровываются, $(CH_3)_2CO$ испаряется; выход I (R = CH_3) 51%, т. кип. 38—39°/0,5 *мм*. Таким же образом приготовляется I (R = C_2H_5), т. кип. 60°/1,5 *мм*; I (R = C_3H_7), т. кип. 77—78°/1 мм. В. Г.

7409 П. Способ получения продукта на основе сахарной мелассы, могущего служить смачивателем и стабилизатором или прилипателем, в частности для антикриптогамных средств, инсектицидов или фунгицидов. Годовичи (Procédé de fabrication d'un produit a base de melasse de sucrerie pouwant servir de mouillant et de stabilisateur pour les bouillies anticryptogamiques, insecticides ou fongicides et, en général comme mouillant ou stabilisateur et adhésif. Godovici H. M.). Франц. пат. 1042040, 28.10.53 [Teintex, 1954, 19, № 5, 399 (франц.)]

Метод производства смачивателя, особенно применимого для стабилизации антикриптогамных составов и в общем случае для коллоидных суспензий состоит в обработке 100 ч. сахарной мелассы (уд. вес 1,3) ~30 ч. порошкообразной извести, сушке полученного таким образом теста при т-ре 30—100° и измельчении высушенной массы. К. Б.

7410 П. Улучшение способа хранения и меры предосторожности при работе с высокотоксичными пестицидами (Perfectionnements á la conservation et á la manipulation sans risques des pesticides á toxicité élevée) [Pest control Ltd]. Франц. пат. 1072174, 9.09.54 [Ind. chim., 1955, **42**, № 453, 123 (франц.)]

Системные инсектициды, содержащие группу P(: O) NH_2, помещаются в капсюли из ацетофталата целлюлозы, содержащей свободные карбоксильные группы. Эти капсюли растворяются под действием влажных щел. солей. С. И.

7411 П. Инсектицидные средства окуривания. (Produit insecticide) [Bohme Fettchemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1025838, 20.04.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2285 (нем.)]

Контактные инсектициды ДДД, ДДТ, ГХЦГ, хлордан или другие действующие начала искусств. или естественного происхождения, напр., экстракт пиретрума, ротенон, тиофос, смешиваются с горючими или поддерживающими горение в-вами. Смесь, употребляемая в форме плиток, палочек, нитей, свечей, при поджигании тлеет без образования пламени, причем действующее начало образует туман. Пример смеси (в %): ДДТ 30, $KClO_3$ 20, NH_4Cl 20, NH_4NO_3, 7, K_2CrO_4 5, буковой муки 15, канифоли 3. И. М.

7412 П. Применение серы для защиты виноградников и других культур. Фабиа (Procédé d'application du soufre pour la protection de la vigne e' des cultures en général. Fabia Jean P. A. G.). Франц. пат. № 1038700, 30.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2056—2057 (нем.)]

Патентуется применение серы (I) для защиты насаждений и особенно виноградников. Опрыскивание и опыление I заменяется нанесением I на ткани, найлоновые повязки и т. п. при нагревании носителя до 125—140°. Особенно удобно применение найлоновых повязок, так как их коэфф. расширения и теплопроводности близки по величине к коэфф. I. Повязки, покрытые I, развешиваются вблизи растений на натянутой проволоке. И. М.

7413 П. Улучшенные фунгицидные составы. Керри (Perfectionnement aux compositions fongicides. Currie C. C.) [Dow Corning Corp.]. Франц. пат. 1073431, 24.09.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 397 (франц.)]

Новые составы, сообщающие различным органич. материалам, особенно текстильным, устойчивость к плесени, содержат главным образом: а) кремнийорганич. соединения (I), растворимые в органич. р-рителях, которые могут быть представлены следующей общей ф-лой: R_nSiO $(4-n)/2$, где R — радикал, преимущественно алкильный, или арильный с одним циклом, n = 1,2 или 3; б) 5 — 15 вес % I и фунгицид, преимущественно 2,2-диокси-5,5-дихлордифенилметан или катионактивные производные четвертич. аммониевых оснований. С. И.

7414 П. Защита фунгицидами частей электрических аппаратов во влажном и теплом климате. Лаусс (Procédé de protection de matériaux contre les champignons et moisissures. Lahousse Joseph Edouard Gustave) [Soc. des Usines Chimique Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1035577, 26.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6354—6355 (нем.)]

Для защиты применяется пластичное в-во, напр. поливинилхлорид, и летучий фунгицидный пластификатор, напр., фракция антраценового масла, т. кип. 95—140°/10 *мм*. Ф. А.

7415 П. Фунгицидные составы, содержащие марганцовую соль этиленбисдитиокарбаминовой кислоты, и метод их применения. Голдинг, Ричардс (Manganous ethylene bis-dithiocarbamate fungicide composition and method of applying. Golding David R. V., Richards Bert Lorin, Jr) [E. I. du Pont de Nemours et Co.]. Пат США 2710822, 14.06.55

Фунгицидный состав содержит в качестве действующего начала соль этилен-*бис*-дитиокарбаминовой кислоты и растворимую в воде метилцеллюлозу. К. Ш.-Ш.

7416 П. Прибор для мытья и (или) дезинфекции. Бердж ин (Devices having a cleansing and/or desinfecting action. Burgin D.). Англ. пат. 713906, 18.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, 1626 (англ.)]

Описан прибор для мытья и (или) дезинфекции домашней утвари. В качестве действующего начала можно брать Na_2CO_3 с $HgCl_2$, гексаметилентетраамин или хлорированную камфору. К. Ш.-Ш.

7417 П. Ртутноорганические производные дикарбоновых кислот как микробициды. Новак (Organomercury dicarboxylate microbicides. Nowak Milton) [Nuodex Products Co. Inc]. Пат. США 2692204, 19.10.54

Составы для покрытия поверхностей содержат небольшое кол-во новых, растворимых в масле соединений с ф-лой $RHgOOC-CH_2-CHR''-COOHgR'$, где R и R′ — алкил, арил, алкарил, хлорарил или алициклич. радикал, R″ — углеводородная цепь, содержащая не менее 5 С-атомов. К. Ш.-Ш.

7418 П. Метод борьбы с грибковыми заболеваниями на наземных частях растений (Verfahren zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an oberirdischen Pflanzenteilen) [Farbwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius und Brüning]. Швейц. пат. 296579, 1.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3225 (нем.)]

Трихлортринитробензол (I) применяется в качестве действующего начала для борьбы с грибковыми заболеваниями наземных частей растений. Средство для опрыскивания содержит 15% I и особенно пригодно для уничтожения парши на фруктах. Оно применяется в конц-иях 0,75—1,5%. Опыливающие средства на основе I дают хорошие результаты в теплицах при борьбе с *Cladosporium fulvum* помидор и *Cladosporium cucumerinum* огурцов. И. М.

7419 П. Метод обработки растений. Денни (Method of treating plants. Denny Frank Earl) [Boyce Thompson Institute for Plant Research, Inc.]. Пат. США 2708624, 17.05.55

Метод замедления роста растений состоит в контактировании их во время по крайней мере частичного состояния покоя с *п*-бромдифениловым эфиром, γ-бромпропилфениловым эфиром, *о*-нитроанизолом, *о*-нитрофенетолом, этиловым эфиром анисовой к-ты или изоэвгенолметиловым эфиром в конц-иях, эффективно замедляющих рост растений. К. Б.

См. также: Родентициды: 7846, 7847. Инсектициды: синтез 6704, 6763, 6860, 6862; анализ 7164; получение 7787, 7788; в лаках 8326; механизм действия 2145Бх, 3031Бх; техн. безопасности 2178Бх, 3075Бх, 3077Бх. Бактерициды и фунгициды: синтез 6796, 6810; получение 7778; свойства и применение 7723; антисептики 7636 8326 8384, 8501; действие 2324Бх; строение и действие 6765; 3000Бх; механизм действия 2302Бх. Регуляторы роста: получение 2535Бх, 2536Бх, 2816Бх; действие 2508Бх; механизм действия 2486Бх, 2488Бх, 2499Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

7420. Получение энергии в топливных элементах. — (Generation of electricity in fuel cells.—), Mech. World and Engng Rec., 1955, **135**, № 3426, 18—20 (англ.)

Обзор водородно кислородных элементов с электролитами в водн. р-ре Библ. 11 назв. Р. Б.

7421. Современные аккумуляторы. Штегер (Die neuzeitliche Entwicklung des Akkumulators. Stäger Hansjakob), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 20, 9—10 (нем.)

Описаны конструкции современных свинцовых аккумуляторов. Приведены данные их уд. емкостей и объемов. Б. Г.

7422. Внутреннее устройство новой никель-кадмиевой аккумуляторной батареи. Хектор (Inside the new nickel-cadmium battery. Hector L. G.), SAE Journal, 1955, **63**, № 3, 36—38 (англ.)

Описана конструкция Ni-Cd стартерной аккумуляторной батареи. Б. Г.

7423. Электрохимическая промышленность Телемарка (Ю. Норвегия). — (The hydro-electric chemical industry in Telemark.—), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 360, 9—15 (англ.)

7424. Получение водорода и кислорода электрохимическим методом. Тартара (La produzione dell'idrogeno e dell'ossigeno per via elettrochimica. Tartara Alessandro), Elettrificazione, 1953, **4**, № 10, Suppl. Elettrochimica 1—7 (итал.)

Описывается устройство и приводится схема установки электролизера для разложения воды системы «Эрликон» фильтрпрессного типа с биполярно работающими ячейками. М. М.

7425. Электрополировка режущих инструментов из высоколегированных сталей. Перепелова Т. М., Фортунатов А. В., Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1954, **34**, 21—25

Исследовалась возможность применения для инструментов из сталей РФ-1, ЭИ-262, ЭИ-184, ХВГ, ХА и У-12 электрополировки в некоторых опубликованных электролитах. Указано, что упомянутые стали, за исключением сталей ЭИ-262 и РФ-1, хорошо полируются в электролите состава (в вес.%): H_3PO_4 (уд. в. 1,54) 76,5, H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 11,5, CrO_3 6,0, H_2O 6,0. Приводятся режимы полировки. Е. Д.

7426. Омеднение зеркал, посеребренных методом полива. Лепилина Р. Г., Белоусов М. Т., Легкая пром-сть, 1955, № 5, 41—43

Для устранения краевого эффекта, возникающего при меднении зеркал, и связанного с ним отслаивания медной пленки вместе с серебряной, рекомендуется применение дополнительных катодов-экранов, на которых концентрируется избыток силовых линий, в результате чего изделия покрываются Cu более равномерно. В. Ж.

7427. Электроосаждение родия. Паркер (Electrodeposition of rhodium. Parker Edward A.), Plating, 1955, **42**, № 7, 882—892 (англ.)

Приводятся составы электролитов для родирования и режимы нанесения покрытий различных толщин. Описаны влияние различных примесей и методы анализа электролита. П. Ц.

7428. Выделение фтора на аноде при электролитическом получении цинка. Камби, Берторелле (L'azione del fluoro sui processi anodici nella elettrolisi per zinco. Cambi Livio, Bertorelle Eugenio), Chimica e industria, 1953, **35**, № 6, 397—402 (итал.; резюме франц.)

Рассмотрено выделение фтора при электролитич. получении цинка и его влияние на выделение кислорода. Ю. М.

7429. Скоростной метод гальванического цинкования рельефных деталей. Титов П. С., Брамина Л. А., Сб. науч. тр. Моск. ин-та цвет. мет. и золота, 1955, № 25, 355—360

Для ускоренного цинкования рельефных деталей предлагается электролит состава (в *г/л*): Zn 32—45, $NaCN_{общ}$ 160—175, $NaOH_{общ}$ 40—60; т-ра 75,5°, D_k 10—12 *а/дм²*, D_a 20—25 *а/дм²*. Zn-покрытие толщиной 15 μ получается за 15 мин., в то время как в обычных ваннах при D_k 2÷3 *а/дм²*, т-ре 30° требуется 60—75 мин. Качество покрытия не ниже, чем получаемое при обычном цинковании из цианистых электролитов. Показано, что выход по току растет с повышением т-ры в электролитах с повышенным содержанием циан-ионов и пониженным гидроксил-ионов; повышение т-ры снижает плотность тока, допустимую для получения высококачественных Zn-покрытий в электролитах с относительно высокой конц-ией гидроксилионов и не влияет на качество Zn-покрытия в электролитах с высокой конц-ией циан-ионов. В. З.

7430. Об электропроводности растворов электролитов для никелирования заводского оборудования. Пасечник С. Я., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1955, вып. 3, 113—116

На основании исследования электропроводности р-ров для никелирования подобраны условия нанесения при высоких D_k толстого беспористого слоя, обеспечивающие наиболее равномерное распределение металла на катоде. Состав электролита (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 350, H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 5, NaCl 1; pH 1,0—2,0, т-ра 75—80; D_k 10 *а/дм²* и выше. В. Ж.

7431. Ускорение процесса электролитического никелирования. Панченко С. М., Вестн. машиностроения, 1955, № 5, 52

Описывается устройство системы подвижных катодных штанг, обеспечивающее резкое перемещение деталей вниз, при котором интенсивно перемешивается электролит и не образуется питтингов. Конструкция позволяет применять при никелировании D_k 1,5 *а/дм²*. Н. О.

7432. История развития хромирования. Крахирус (Die Entwicklungsgeschichte der Verchromung. Krahirus), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, **45**, № 1, 11—14 (нем.)

Обзор развития и внедрения хромирования в Германии и США за последние 30 лет. П. Ф.

7433. Производство хрома электролитическим путем.— (Electrolitic chromium plant now in production.—), Blast Furnace and Steel Plant, 1954, **42**, № 4, 443, 461 (англ.)

Описана установка для получения электролитич. хрома. В. Б.

7434. О свойствах электролитического хрома. Брусаков Ю. И., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1953, № 6, 48—51

Электролитич. Cr, полученный при 55—60° и D = = 18—25 *а/дм* из р-ра с 250 *г/л* CrO_3 и 2,5 *г/л* H_2SO_4 содержит 0,03% Fe и 5 *ат.* % H и не содержит Cu, Pb, C. М. Ш.

7435. Твердое хромирование. Габриэль (Tvrdé chromování v elektrolytu se zvýšeným obsahem cizi kyseliny. Gabriel J.), Strojírenství, 1954, **4**, № 9, 699—704 (чеш.; резюме русс.)

Изложены результаты опытов по твердому хромированию в электролите с содержанием H_2SO_4 до 5%. Описаны режимы хромирования и свойства твердого хрома. С. Я.

7436. Повышение износостойкости поршневых колец тракторных двигателей методом пористого хромирования. Брусенцова В. Н., Крылов В. П. В сб.: Повышение срока службы тракторных двигателей, М., Машгиз, 1955, 57—71

Описаны технологич. процесс пористого хромирования поршневых колец (ПК) тракторных двигателей и методика контроля качества пористо-хромированной поверхности. Эксплуатационными испытаниями установлено, что износостойкость хромированных компрессорных ПК увеличивается в 2—2,5 раза, маслосъемных в 3—4 раза по сравнению с обычными чугунными ПК. Износ гильз цилиндров при работе с хромированными ПК снижается в 1,5 раза. М. Ш.

7437. Выход по току при размерном твердом хромировании. Предложение испытанной методики определения. Демель (Stromausbeute und Maß-Hartverchromung. Vorschlag für eine erprobte Methode. Dehmel Günter), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **46**, № 1, 21—22 (нем.)

Описывается аналитич. методика определения выхода Cr по току. Испытуемый образец, покрытый Cr при исследуемом режиме, завешивается в качестве анода в стакан, заполненный 5—7%-ным р-ром NaOH. Катодом служит железный лист или проволока. По окончании анодного растворения Cr р-р в стакане нейтрализуется р-ром H_2SO_4 (1 : 1). По охлаждении добавляется 2 *г* KJ и спустя 1 минуту р-р титруется 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ соответствует 1,7337 *мг* Cr. М. Ш.

7438. Определение выхода по току. Энгеллендер (Bestimmung der Stromausbeute. Engelländer K.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, **45**, 9, 444—446 (нем.)

Для определения выхода по току p используются ур-ния $a_p = d/it$ (1) и $p = (a_p/a_t) \cdot 100$ (2), в которых d — толщина покрытия в μ, i — плотность тока в *а/дм²*, t — время в часах, a_p и a_t — толщина покрытия в μ, наращиваемая при $i = 1$ *а/дм²* при фактическом p и при $p = 100\%$. Значения a_t для ряда гальванических ванн сведены в таблицу. Толщина покрытия определяется графически по весу осадка, отнесенному к 1 *дм²*. По ур-нию (1) находится a_p и подставляется вместе с табличным значением a_t в ур-ние (2), которое дает p в процентах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 46498. Е. М.

7439. Автоматизация процесса гальванических покрытий. Короленко Н. К. В кн.: Металлич. покрытия в хим. машиностр. (Всес. н.-и. и конструктор. ин-т хим. машиностроения, сб. ст. 15), М., 1954, 57—73

Описаны схемы автоматич. регулирования D_k в гальванич. ваннах и других параметров в установках для покрытия ленты. П. Ц.

7440. Автоматические установки для изменения направления тока при электроосаждении металлов в гальванических цехах. Бахвалов Г., Т. Сб тр. Моск. ин-та цвет. мет. и золота, 1955, № 25, 361—367

Описывается устройство для периодич. изменения направления тока, характеризующееся возможностью устанавливать продолжительность периодически повторяющегося процесса на электроде в 0,1—0,01 сек. и менее при изменении отношения продолжительности катодного и анодного процесса в широких пределах. Н. Б.

7441 П. Гальванические батареи с автоматической регулировкой давления. Колтон (Electrochemical cells and selfventing enclosures therefor. Colton Robert) [P. R. Mallory and Co. Inc.]. Канад. пат. 499194, 12.01.54

Гальванич. батарея состоит из чашек, расположенных друг в друге, изолирующего уплотнительного кольца (УК), нижняя часть которого размещена между сопряженными стенками чашек и наружной оболочки (НО). НО закреплена на нижних концах чашек и скрепляет чашки и УК между ними, а также сжимает их верхний край. При данной конструкции образующееся во время работы батареи чрезмерное давление вызывает некоторое осевое смещение чашек, не нарушая герметичности батареи. УК может также иметь рукавную часть, расположенную перпендикулярно телу кольца и радиально сжатую наружной НО между последней и стенкой внутренней чашки. В другой конструкции батарея состоит из двух металлич. чашек с загнутыми радиально к стенкам бортами, эластичного УК и металлич. НО. УК расположено между бортами чашек и имеет выступающие из них края. НО закреплена по отношению одной из чашек и находится в непосредственном контакте с выступающими краями УК, позволяя этим некоторое осевое смещение чашек при чрезмерном увеличении внутреннего давления без нарушения герметичности. В следующей конструкции борт внутренней чашки отогнут наружу, наружной — внутрь; УК расположено между бортами, а его рукавная часть — между сопряженными стенками чашек. НО плотно облегает стенки наружной чашки, а верхний ее участок радиально сжат вокруг рукавной части УК. На некотором расстоянии от верхнего участка расположено газоотводное отверстие; выливание электролита из него предотвращается достаточно ограниченным расстоянием между НО и стенками наружной чашки. В. Л.

7442 П. Способ получения хлора и водорода электролизом HCl (Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Wasserstoff durch Elektrolyse von Salzsäure) [Lech-Chemie Gersthofen]. Пат. ГФР 886740, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11516 (нем.)]

Электролизу подвергается HCl, насыщ. (1—30%) H_2SO_4. В выходящем электролите потеря HCl восполняется донасыщением, а потеря H_2O — за счет образовавшегося из газов конденсата и, если нужно, за счет добавки свежей H_2O. Донасыщ. электролит поступает обратно в анодное пространство электролизера. Г. В.

7443 П. Электрополировка меди и ее сплавов. Сапто, Маиабе (Electrolytic polishing of copper and its alloys. Saito Nagao, Manabe Akira) [Mitsubishi Electro-Engineering Co.]. Япон. пат. 5654, 2.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9241 (англ.)]

Патентуется электролит для электрополировки Cu и ее сплавов (Zn 60%), содержащий H_3PO_4 (уд. в. 1,7) 1 *л*, CrO_3 350 *г*, $K_2Cr_2O_7$ 100 *г*, $ZnSO_4$ 50 *г*, $CuSO_4$ 10 *г*, H_2O 200 *мл*. Режим электрополировки: т-ра 100—50°, напряжение 5—6 *в*, D 80—130 *а/дм*², время 20—30 сек. Катоды — нержавеющая сталь. Патентуется также электролит, содержащий H_3PO_4 (уд. в. 1,7) 1 *л*, HNO_3 (уд. в. 1,4) 350 *мл*, KNO_3 50 *г*, $Zn_3(PO_4)_2$ 50 *г*, $Cu(NO_3)_2$ 10 *г*, H_2O 200 *мл* (т-ра 60—90°). Е. Д.

7444 П. Способ электрополировки сплавов золота. Фишер (Verfahren zum Elektropolieren von Goldlegierungen. Fischer Johannes) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 923947, 21.02.55 [Metalloberfläche, 1955, **9**, № 5, B79 (нем.)]

В дополнение к РЖХим, 1955, 2496 предлагается дальнейшее усовершенствование способа электролитич. удаления заусенцев и полирования Au и его сплавов в кислых р-рах тиомочевины (⩾ 5 *г/л* свободной тиомочевины) при повышенных т-рах. Для достижения оптимального полирующего эффекта необходимо было применять в большинстве случаев очень высокие D, что приводило к нежелательным большим потерям металла. Если в ванну добавить небольшие кол-ва соединений металлов, которые образуют ионы по крайней мере одного из находящегося в сплаве менее благородного, чем Au, металла, то полирующее действие достигается при значительно более низких напряжении и D. При этом также расширяется область оптимального режима полировки и улучшается рассеивающая способность ванны. Целесообразно применять наименее благородный металл (с наибольшим отрицательным значением нормального потенциала). Кол-во добавляемых соединений металлов зависит от конц-ии тиомочевины в ванне и составляет 0,03—0,3 моля и 1 моль тиомочевины. В большинстве случаев в качестве добавки служат соли Cu, а при полировке сплавов Au белого цвета — соли Ni. П. Щ.

7445 П. Процесс электролитической полировки металлов. Тернер (Processes for electrolytic polishing of metals. Turner H. L.) [Ever Ready Co. (Great Britain) Ltd]. Англ. пат. 714078, 25.08.54 [Prod. Finishing, 1954, **7**, № 10, 118—(англ.)]

Для получения гладкой, блестящей поверхности детали из Al и его сплавов травят 30—60 сек. в горячем (70—90) электролите, содержащем определенное кол-во H_3PO_4, H_2SO_4 и глицерофосфата натрия. После травления детали обрабатывают на аноде при D_a = = 10—19 *а/дм*². Е. Д.

7446 П. Способ электролитического травления и полировки кристаллов германия. Вейтбрехт (Verfahren zum elektrolytischen Atzen und Polieren von Germaniumkristallen. Weitbrecht Gerhard) [Licentia Patent-Veranwaltungs, G. m. b. H.] Пат. ГФР 869718, 16.03.53 [Electroplating and Metal Spraying, 1953, **6**, № 11, 432 (англ.)]

Применяемые в выпрямителях кристаллы германия электролитически травятся или полируются в р-ре 10—70%-ной H_3PO_4 (оптимальная конц-ия 45%). Травление производится при D = 0,1—0,5 *а/см*² в течение 5—10 мин.; полировка — при 0,005—0,1 *а/см*², в течение 5—30 мин. А. Г.

7447 П. Электролитическое меднение стали. Уэда (Copper plating of steel. Ueda Jisaku). Япон. пат. 2159, 23.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1454 (англ.)]

Патентуется способ электролитич. меднения стали в ванне, содержащей (в %): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 17, H_2SO_4 6,8, HF 0,54, CuF_2 0,52 при D_k 4,5 *а/дм*². И. Б.

7448 П. Получение металлического кадмия электролитическим путем. Дикфельдт, Диц (Verfahren zur Herstellung von metallischem kadmium mittels Elektrolyse. Dickfeldt Siegfried, Dietz Albert) [Hellmut Riesel, Paul Siart]. Пат. ГДР 6496, 27.01.54

Электролит для получения металлич. Cd имеет состав (в *г/л*): $(NH_4)_2SO_4$ 100—200, NH_4OH 150—200 *см*³, CdO 80—120. Электролиз ведется при D = 5 *а/дм*², напряжении 2,5—3 *в*. Анод — свинцовый, катод — алюминиевый, вращающийся. Металлич. Cd полу-

чается в виде пленок, которые снимаются с катода, нагреваются в герметичной стальной камере, прессуются под давлением и затем расплавляются. В. Б.

7449 П. Электроосаждение селена. Хиппель, Блум (Electrodeposition of selenium. Hippel Arthur von, Bloom Mortimer C.) [Federal Telephone and Radio Corp.]. Пат. США 2649409, 18.08.53

Электроосаждение серого кристаллич. Se на поверхности изделий из Ni, Ag, Sb и стали производится путем предварительного образования на поверхности слоя селенида соответствующего металла с последующей катодной обработкой изделия в водн. р-ре 18 н. H_2SO_4, содержащем SeO_2 от 150 *г/л* до кол-ва, требуемого для насыщения р-ра. Обработка ведется при 55—120° и *D* 74,4—2139 *а/дм*². М. В.

7450 П. Электроосаждение селена. Блум, Леви (Electrodeposition of selenium. Bloom Mortimer C., Levy Joshua P.) [Federal Telephone and Radio Corp.]. Пат. США 2649410, 18.08.53

Восстановление электролитич. ванны, содержащей кислый водн. р-р SeO_2, загрязненной органич. в-вами, производится путем добавления в нее кусочков элементарного Se в кол-ве, превышающем нормальное содержание металлич. Se в ванне. Металлич. Se, находясь в ванне от 12 час. до 6 дней при 100°, адсорбирует загрязняющие ванну органич. в-ва. М. В.

7451 П. Электролизер для производства алюминия. Шмитт (Ofen für die Schmelzflußelektrolyse von Aluminium. Schmitt Hans) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ГФР 895380, 7.11.53 [Aluminium (Düsseldorf), 1955, **31**, № 2, 78 (нем.)]

Патентуется электролизер для произ-ва Al с анодами из обожженных угольных блоков, располагаемых параллельно катодной поверхности. Блоки попарно заключены в рубашки из листового Al. Конструкция анодов допускает быструю замену изношенных блоков без остановки ванны. Снаружи электролизер имеет теплоизоляцию. О. К.

7452 П. Электролизер для расплавов и метод изготовления подин электролизеров. Гроле (Smältelektrolyscell samt sätt vid framställning av bottnen till deglar för dylika celler. Grolée J.) [Pechiney Cie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques]. Швед. пат. 147163, 5.10.54

Дан способ изготовления подин электролизеров, предназначенных для электролиза расплавов. Подина электролизеров представляет собою предварительно обожженные угольные блоки, связанные с металлич. токопроводящими стержнями, с помощью введенного в расплавленном виде металла. В качестве такого металла рекомендуется чугун состава (в вес.%): C 3, Si 2,5—3, P 1—1,5, Mn <0,5, S<0,5, Fe остальное. М. Г.

7453 П. Способ и аппарат для извлечения алюминия из электролизеров. Хельтен (Verfahren und Vorrichtung zur Entnahme von Aluminium aus Elektrolyseöfen. Helten W.) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ГФР 898818, 3.12.53 [Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1954, **7**, № 3, 123 (нем.)]

С помощью трубы, вставленной в ванну, металл погружением анодов вытесняется в отводной желоб, присоединенный к трубе. К. Г.

См. также: 6493, 7043, 8192

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

7454. Фазовые равновесия в системе CaO — TiO_2 — SiO_2. Де-Врис, Рой, Осборн (Phase equilibria in the system CaO — TiO_2— SiO_2. DeVries R. C., Roy R., Osborn E. F.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 5, 158—171 (англ.)

Система CaO — TiO_2— SiO_2 может быть разделена на девять элементарных треугольников. Характерная особенность этой системы — наличие большой области ликвации, идущей от стороны SiO_2 — TiO_2 к SiO_2 — CaO. Твердый р-р существует только между $\beta = CaSiO_3$ и $CaTiO_3$. Возможно частичное замещение Si^{4+} на Ti^{4+} в $\beta = CaSiO_3$. В. Р.

7455. Виды контроля песка в Америке и Японии. Есиока (アメリカの Sand Control と日本の現状. 吉岡順), **金属**, Киндзоку, Metals, 1953, **23**, № 11, 807—810 (япон.)

7456. О поведении полевошпатных пористых керамических материалов и их характеристике по минералогическому и химическому составам, размеру частиц кварца и термической обработке. Де-Амброджи (Sul comportamento e le caratteristiche dei prodotti ceramici di tipo feldspatico a massa porosa, in relazione alla costituzione mineralogica, alla composizione chimica, allo stato di finezza della silice ed al trattamento termico. De Ambroggi Antonio), Ceramica, 1955, **10**, № 4, 53—60 (итал.)

Сырьем при исследовании служили кварциты нескольких месторождений, содержащие 95, 37—98,54% SiO_2, каолин, глину и полевой шпат. Шихта содержала 26% глинистого в-ва, 22% полевого шпата и 42% кварца. Образцы призмочки размером 263×30×10 *мм* обжигали в электрич. печи при 1250°. Определялись усадка, предел прочности при растяжении, пористость и коэфф. термич. расширения. При использовании мало изменяющихся кварцитов усадка, предел прочности при растяжении и коэфф. термич. расширения уменьшаются, а пористость увеличивается. Более легко изменяющиеся кварциты менее чувствительны к различной термич. обработке и изменению гранулометрии. И. С.

7457. Керамические сырьевые и вспомогательные материалы и их применение в массах, глазурях и эмалях. Штраусс (Die keramischen Roh- und Hilfsstoffe und ihre Verwendung in Massen, Glasuren und Emails. Strauß H.), Euro-Ceramic, 1955, **5**, № 5, 122—125 (нем.)

В алфавитном порядке дается описание применяемых в керамике материалов. Приводятся составы, происхождение и область применения. С. Т.

7458. Глина как строительный материал в свете достижений Германской Демократической Республики. Банный (Glina jako materiał budowlany w świetle doświadczeń niemieckich. Bany Bohdan), Mater. budowl., 1955, **10**, № 6, 141—146 (польск.)

7459. О применении южно-африканского асбеста. Синклер (The commercial value of South African asbestos. Sinclair W. E.), S. Afric. Mining and Engng J., 1955, **65**, № 3234, 1013, 1015, 1017 (англ.)

Приводятся данные о хим. составе, физ. свойствах, пределе прочности при растяжении и сопротивлении против воздействия высоких т-р различных разновидностей южно-африканских асбестов: хризотила, амозита, монтазита, крокидолита. Область применения различных асбестов зависит от совокупности их свойств. Так, напр., крокидолит применяется в хим. пром-сти для приготовления фильтров для к-т и газов. При необходимости применения изоляционных материалов, сопротивляющихся воздействию высоких т-р (до 557°), используют амозит. П. З.

7460. Возможности развития добычи асбестового волокна из месторождений серпентина в Балангеро. Страджотти (Su alcune ricerche intese ad ottenere un maggior recupero di fibra dalla serpentina amiantifera. di Balangero. Stragiotti Lello),

Ricerca scient., 1954, **24**, № 2, 355—365 (итал.; резюме франц., англ., нем.)

Рассматриваются возможности лучшего использования месторождения асбеста (типа серпентина) в Балачгеро (Турин) посредством обогащения. Сообщается о выделении магнетита, содержащегося в ископаемом в виде диаклаза и лептоклаза, между которыми расположены асбестовые волокна большой длины. З. Л.

7461. Возможность использования малоценного керамического сырья из Ипельской долины. Канцлирж (Možnosť využitia menej hodnotných keramických surovín z Ipel'skej doliny. Kanclíř Edmund), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 6, 359—371 (словац.; резюме русс., нем.)

Керамические породы ИГ и КШ из района Полтара, подвергнутые минералогич., хим., дифференциально-термич. и рентгенографич. анализу, заключают в себе кварц в крупнозернистых и каолинит в мелкозернистых фракциях. При условии удаления вредных примесей они пригодны для изготовления огнеупорных материалов. Е. С.

7462. Алюминатные стекла и их применение в качестве камней в часовой промышленности. Рогожин Ю. В., Науч.-техн. информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 7, 52—56

Прочные стекла могут быть применены в качестве часовых камней для неответственных часовых механизмов, напр. будильников. Для этой цели могут подойти стекла, имеющие микротвердость не ниже 800 *кг/мм*^{2} и не дающие металлич. следа при трении о них стали. Описаны отвечающие этим условиям стекла на основе алюмината Са с небольшими добавками SiO_2, B_2O_3 и MgO. Варка стекол проводится при 1450—1480° в корундовых тиглях и из них получают прозрачные заготовки путем отливки или прессования. Н. П.

7463. Влияние индикатора на определение растворимости стекла в воде. Кавамура, Мунаката (硝子の耐水性の測定における混合指示藥の効果について. 河村勵, 宗像元介), 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, 1954, **18**, № 2, 146—148 (япон.)

Применен новый индикатор, который позволяет производить титрование щел. $5 \cdot 10^{-5}$ н. р-ров. Новый индикатор применяется при определении растворимости стекол в воде. Н. П.

7464. Электроварка стекла без охлаждения электродов. Манвелян М. Г., Мелик-Ахназарян А. Ф., Костанян К. А., Ерзнкян Е. А., Налчаджян С. О., Оганесян С. Т., Изв. АН АрмССР, Сер. физ.-матем., естеств. и техн. н., 1955, 8, № 1, 65—74 (резюме арм.)

Электропечи для варки стекла в СССР работают в настоящее время с пристенными стальными охлаждаемыми электродами, причем значительная часть энергии отнимается охлаждающим воздухом, что приводит к заметному снижению к. п. д. печи. Впервые проведены опыты электроварки колбочного стекла без искусств. охлаждения электродов из стали марки ЭИ-439. Перед включением и выключением охлаждения брались пробы стекла из различных зон для определения содержания Fe; как при охлаждении электродов, так и без него содержание окиси Fe в стекле, при прочих равных условиях работы, почти не изменялось. Испытание электродов проводилось при максим. силе тока 600—660 *а*. Установлено, что электроды марки ЭИ-439 могут работать при более высоких т-рах на их поверхности — до 1320—1330°. Максим. т-ра стекломассы в осветлительной части печи составляла 1390°. При работе с неохлаждаемыми электродами экономия электроэнергии составляла: при загрузке 35 *кг/час* шихты 16%, а при 50 *кг/час* шихты 18%. Потери радиацией от электрода при прекращении охлаждения составляют ~30% от потерь при охлаждении. Расход электроэнергии на 1 *т* стекломассы снижается примерно на 20% без увеличения перехода Fe в стекломассу и осложнения технологич. процесса варки стекла. С. И.

7465. Выбор и эксплуатация печей с газовым обогревом для тепловой обработки стекла. Уэллер (The selection and operation of gas-fired lehrs. Weller Harvey C.), Glass Ind., 1953, **34**, № 9, 487—489, 504, 512—513 (англ.)

Описываются леры для отжига стекла, печи для обжига керамич. красок и для моллирования листового стекла. Для отжига стекла применяются леры муфельного и туннельного типов, отапливаемые как жидким, так и газообразным топливом. Электротермию рекомендуется применять для обогрева леров при незначительных объемах произ-ва. При надлежащей организации использования тепла отходящих газов и при правильном распределении теплоносителя в печах наиболее экономичным в массовом произ-ве оказалось газообразное топливо, что подтвердила практика эксплуатации указанных печей в стекольной пром-сти США, которых насчитывается ~1000. Декорирование стеклоизделий (обжиг красок) производится в туннельных печах, обеспечивающих максим. производительность. Современные леры для декорирования состоят из трех зон: предварительного нагревания, обжига и отжига. Помимо непосредственного обогрева газовыми горелками, применяются трубочные нагревательные элементы с внутренним сжиганием газа при необходимости создания нужной атмосферы в печи. Моллирование стекла производится в печах, в основном сходных с печами, используемыми для декорирования, однако они должны обеспечивать подъем т-ры выше интервала размягчения стекла, т. е. до 620—732°. Для моллирования ветровых стекол применяются туннельные печи длиной 66—84 *м* и шириной 1,8—2,4 *м*, позволяющие обрабатывать от 90 до 120 листов стекла в час. Е. Г.

7466. К вопросу об оценке экономической целесообразности изменений конструкций и режима ванных стекловаренных печей. Ильинский В. А., Стекло и керамика, 1953, № 4, 23—26

Даны основные показатели, влияющие на себестоимость продукции, и упрощенный анализ для определения экономичности стекловаренных печей. Л. П.

7467. Использование топлива в стекловарении. Часть I. Шарп (Fuel utilization in glass melting. Part I. Sharp D. E.), Ceramic Ind., 1954, **63**, № 6, 49—51 (англ.)

Описаны различные способы нагревания стекловаренных печей, применяемые огнеупорные материалы и принципы регенеративных систем, используемых в стекольной промышленности. Н. П.

7468. Глушащие кристаллические фазы в глазурях циркониевого типа. Джейкобс (Opacifying crystalline phases present in zirconium-type glazes. Jacobs C. W. F.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 5, 216—220 (англ.)

На основе изучения шести композиций глухих Zr-глазурей, обжигаемых при 1050—1255°, устанавливается, что главной кристаллич. замутняющей фазой этих глазурей является Zr независимо от типа применяемого соединения Zr и т-ры обжига глазури. При применении ZrO_2 последняя при обжиге глазури переходит в Zr. Природа кристаллич. фазы глазури устанавливалась рентгенографически с помощью высокотемпературной ионизационной установки. Плохая текстура глазурей при вводе окиси Zr >5—6% находит объяснение в расходе части SiO_2 из глазури на синтез Zr. При применении в качестве мельничной добавки бариевых, магниевых, кальциевых, цинковых двойных циркониевых силикатов или циркониевой шпинели при об-

жиге глазури опять-таки образуется Zr и при этом текстура глазури улучшается. В типичных Zr-эмалях основная замутняющая кристаллич. фаза обожженной эмали представлена ZrO_2. Если содержание SiO_2 в этих эмалях повышается на 5% и более за счет других окислов, то при т-рах обжига эмали в предалах 815—845 кристаллич. фаза представлена ZrO_2, при более же высоких т-рах (1070—1095°) — Zr. См. также РЖХим, 1955, 14542. С. Т.

7469. Некоторые новые сырьевые и вспомогательные материалы в эмалировочной промышленности. Фильхабер (Einige neuere Roh- und Hilfsstoffe in der Emailindustrie. Vielhaber L.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, 5, № 6, 208—209 (нем.; резюме англ., франц.)

Описываются свойства и применение в эмалировочной пром-сти лепидолита, пирофиллита, бентонита, трагаита, мочевины, пирофосфата, алюмината натрия и окиси молибдена. З. С.

7470. Об эмалировании. Производство, свойства и возможности применения. Меркер (Über Emaillierungen. Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. Märker R.), Fertigungstechnik, 1954, 4, № 5, 231—234 (нем.)

Обзор содержит классификацию эмалевого сырья, требования к эмалируемой стали и чугуну, характеристику свойств эмалей и эмалевых покрытий, основные сведения о методах их испытания, краткое описание процесса эмалирования и возможностей применения эмалей. Библ. 44 назв. З. С.

7471. Введение стекла в эмали. Рейбергер (Die Einführung von Glas in Emails. Reiberger Rolf), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, 5, № 6, 210—213 (нем.; резюме англ., франц.)

Рассматривается применение стекла для изготовления эмалей. Указываются преимущества использования стекла (удешевление шихты, повышение загрузки печи, экономия энергии при плавлении, ускорение процесса плавления). Отмечается обязательность контроля хим. состава применяемого стекла. З. С.

7472. Определение удельного веса, химической устойчивости и вредности эмалей в производственных условиях. Варка (Die Bestimmung der Wichte, der chemischen Beständigkeit und der Gesundheitsschädlichkeit von Emails in einem Arbeitsgang. Várka Josef), Silikattechnik, 1955, 6, № 7, 280—284 (нем.)

Существующие способы определения хим. устойчивости и вредности эмалевых покрытий как испытанием фритты эмали, так и эмалированных образцов являются несовершенными. Описывается новый способ испытания, для которого из расплавленной в тигле эмали вытягиваются нити диам. 1—2 *мм*, режутся на равные отрезки длиной 54—59 *мм*. Концы этих отрезков оплавляются. Образцы взвешиваются и измеряется их средний диаметр в трех точках винтовым микрометром. Образцы подвергаются обработке разной конц-ии соляной и уксусной к-тами, щелочью и водой, определяется потеря в весе. Из полученных значений по номограммам вычисляются уд. вес, потеря в весе с $см^2$ и уменьшение толщины эмалевого слоя. В оставшихся р-рах полярографически определяются ионы тяжелых металлов. Sb и Ba определяются обычным способом. Автор отмечает, что 4-летнее применение описываемого способа в произ-ве давало безупречные результаты. С. Т.

7473. Плавка эмали. Альдингер (Das Schmelzen des Emails. Aldinger Richard), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, 5, № 6, 206—208 (нем.; резюме англ., франц.)

Обзор. Библ. 2 назв. З. С.

7474. Легкоплавкие эмали и их применение для покрытия алюминия.— (Low temperature enamels and their application to aluminium.—), Industr. Finisch. (London), 1954, 6, № 70, 630—634; Ceramics, 1954, 6, № 61, 12—16 (англ.)

Эмалированный алюминий легко режется, имеет малый вес, хорошую коррозионную и атмосфероустойчивость, а также высокую механич. прочность и термостойкость. Эмаль для алюминия должна оплавляться при 500—550° и иметь линейный коэфф. термич. расширения $18—22 \cdot 10^{-6}$. Приводятся составы титано-свинцовых, свинцовых и фосфатных эмалей для алюминия. Свинцовые эмали, обладающие рядом недостатков (ядовитость, ограниченная хим. устойчивость, необходимость спец. подготовки эмалируемой поверхности и др.), могут быть успешно заменены фосфатными эмалями, а также эмалями, в составе которых Pb замещен щел.-зем. металлами. З. С.

7475. Образование пузырей в эмалях, обусловленное выделением газов из чугуна. Эванс (Blistering of enamels due to gas evolution from cast iron. Evans E. R.), J. Res. and Develop, Brit. C. I. R. A., 1953, 4, № 12, 586—589 (англ.)

Рассматриваются факторы, влияющие на образование окислов железа в поверхностном слое чугуна и их р-цию с углеродом последнего (время выбивки из форм и длительность хранения отливок, черновой обжиг, сушка и обжиг эмалевого покрытия, крупность и форма графита, наличие цементита). Указанная р-ция является одним из серьезных источников образования газов во время обжига эмалевого покрытия, приводящих к возникновению в нем пузырей. З. С.

7476. Пригодность листового железа для эмалирования. Тюрмер (Emaillierfähiges Blech. Thürmer A.), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1954, 87, № 12, 297—299 (нем.)

Существующие критерии для оценки листового железа (хим. состав, вид поверхности, способность к вытяжке) не характеризуют пригодности его для эмалирования. Для оценки эмалируемости предлагается подвергать образцы железа травлению, промывке, нейтр-ции и пробному эмалированию. Травление рекомендуется проводить при комнатной т-ре по трем режимам: 10 и 30 мин. в 10%-ном р-ре соляной к-ты и 20 мин. в таком же р-ре, но с добавкой ингибитора. В зависимости от результатов пробного эмалирования образцов испытуемая партия квалифицируется как железо с хорошей, удовлетворительной или неудовлетворительной эмалируемостью. З. С.

7477. Налеты на эмалях. (Заключительный доклад подкомитета института эмалей).— (Scumming of enamels. (Final report of subcommittee of the institute of vitreous enamellers.—.), Foundry Trade J., 1954, 97, № 1979, 153—158 (англ.)

Приводятся результаты изучения влияния следующих факторов на образование налетов на эмалевых покрытиях: типа и кол-ва растворимых солей в шликере, состава фриты, вида красящего окисла и конц-ии сернистого ангидрида в атмосфере сушилок и печей. Дается литературный обзор по налетам на стеклах и керамич. изделиях. Библ. 29 назв. З. С.

7478. Устойчивость фарфоровидных эмалей к отбеливающим веществам.— (Resistance of porcelain enamels to bleaches.—), Ceramic Age, 1954, 63, № 2, 34—36 (англ.)

Исследования показали несоответствие результатов стандартных лабор. испытаний (на истирание, царапание, долбление, удар) износу эмалированных раковин и моек в условиях службы, особенно при употреблении в качестве отбеливателя твердого гипохлорита натрия. Для характеристики указанных изделий рекомендуется лабор. испытание устойчивости эмалевого покрытия к гипохлоритным отбеливателям или щелочным очищающим в-вам. З. С.

7479. Слюдяная изоляция со стеклянным наполнителем. Райт (Glass-bonded mica insulation. Wright A. E. A.), Plastics, 1953, **18**, № 193, 281—283 (англ.)

Рассмотрены положительные качества изоляции из слюдяного порошка со стеклянным наполнителем, получаемой в прессформах и литьем под давлением. Описаны технологич. процессы ее получения, отличающиеся от процессов получения пластмасс бо́льшим давлением и т-рой. Приведены данные электрич., механич. и тепловых свойств полученных материалов, причем изоляции, получаемые в прессформах, имеют следующие характеристики: $V_{пр}=20$ *кв/мм*, $\rho_v=10^{16}$ *омсм*, $\rho_s=0{,}5\cdot10^{10}$ *ом*, $\varepsilon=7$, $\operatorname{tg}\delta=0{,}007-0{,}009$ при 1 *кгц*, уд. в. $=2{,}68$ *г/см*^{3}, ТК $\alpha=11\cdot10^{-4}$ *град*$^{-1}$, наибольшая т-ра теплового удара 300°, негигроскопична. Изоляция, полученная литьем под давлением, обладает следующими характеристиками: $V_{пр}=20$ *кв/мм*, $\rho_v=10^{14}$ *омсм*, $\rho_s=0{,}5\cdot10^{13}$ *ом*, $\varepsilon=15{,}5$ при 1 *Мгц*, $\operatorname{tg}\delta=0{,}00125$ при 1 *Мгц*, уд. в. $=4{,}4$ *г/см*^{3}, ТК $\alpha=12\cdot10^{-4}$ *град*$^{-1}$, наибольшая т-ра теплового удара 375°, негигроскопична. Приведены в качестве примеров использования стекломиканитов в электрич. конструкциях при высоких частотах: оборудование индукционных нагревательных установок, кожухи для маслонаполненных конденсаторов и трансформаторов, каркасы катушек, стойки, панели, сегменты коллекторов и др. При промышленной частоте материал может быть использован для прокладок между электродами в высоковольтных конденсаторах, изоляторов в электростатич. циклонах, щеткодержателей и других деталей, где требуются небольшие значения диэлектрич. потерь при высоких рабочих т-рах, давлении, влажности и дугостойкости.

М. Л.

7480. Уменьшение брака при сушке фарфоро-фаянсовых изделий. Тодоров (Намаляване брака при сушене на порцелано-фаянсови изделия. Тодоров И в., Лека промишленност, 1955, 4, № 3, 21—22 (болг.)

7481. Дефекты фарфора при обжиге в карборундовых капселях. Эйпельтауер (Porzellanfehler beim Brand in Siliziumkarbidkapseln. Eipeltauer Eduard), Silikattechnik, 1955, **6**, № 4, 157—158 (нем.)

Исследования, проведенные автором, показали, что в ряде случаев с применением карборундовых капселей при обжиге, на фарфоре появляются черные пятна и белые налеты. При выяснении причин образования этих дефектов оказалось, что белые налеты представляют собой кристобалит, а черные пятна — металлич. кремний. Образование черных пятен зависит от хим. состава фарфора, т-ры и газовой среды в процессе обжига. Черные пятна появляются на фарфоре с большим содержанием щелочей (>4%). Автор считает, что при изготовлении карборундовых капселей, предназначенных для обжига фарфора, следует применять в качестве связки достаточно огнеупорную глину и проводить обжиг при т-ре, при которой материал капселя не доводится до спекания.

Д. Ш.

7482. Керамические магнитные материалы (ферриты). Салпитер (Developments in sintered magnetic materials. Salpeter J. L.), Proc. Instn Radio Engrs Australia, 1953, **14**, № 5, 105—118 (англ.)

Рассматриваются этапы развития нового класса синтетич. магнитных материалов — ферритов (Ф). Этот класс соединений включает магнитномягкие и магнитнотвердые материалы с высоким электрич. сопротивлением, что понижает поверхностный эффект и делает возможным их применение при ВЧ-токах. Сообщается о двух типах Ф: магнитномягкого с коммерческим названием «феррокскуб» (I) и магнитнотвердого— «ферроксдур» (II). I был получен из магнетита Fe_3O_4, а II— из магнетоплюмбита $PbO\cdot6Fe_2O_3$ заменой свинца барием с ф-лой $BaFe_{12}O_{19}$. Кратко повторяются основные положения теории ферромагнетизма. Рассматриваются намагниченность в анизотропных кристаллах, магнитострикция у Ф и снижение т-ры Кюри. У некоторых Ф низкая т-ра Кюри приводит к наличию температурной зависимости магнитной проницаемости, во избежание которой сердечники из I выполняются с воздушным зазором. Рассматриваются зависимость потерь на вихревые токи, гистерезис и последействие от частоты, а также гиромагнитные явления и процесс намагничивания у Ф. Намагниченность II относительно низка ($\mu=4200$ *гс*), однако коэрцитивная сила очень высока ($H_c=2000\div3200$ *э*) и растет с т-рой. При 250° H_c на 50% больше, чем при 20°, и II выдерживает нагрев до 400° без нарушения магнитных свойств.

М. Л.

7483. Получение и свойства ванадиевых шпинелей. Ричардсон, Болл, Ригби (The preparation and properties of vanadium spinels. Richardson H. M., Ball F., Rigby G. R.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, **53**, № 6, 376—387 (англ.)

Синтезированы и подвергнуты рентгеноструктурному анализу железные, магнезиально-марганцовые и цинково-ванадиевые шпинели (ванадиты). Все они обладают нормальной структурой α-шпинелей. Установлено, что окись железа с ванадитами Fe, Zn и Mn образует твердые р-ры и это не сопровождается увеличением размеров образцов. Магнетит образует с ванадитами твердые р-ры при 1000° и при этом наблюдается небольшой рост образцов. Железные и магнезиальные хромиты труднее, чем магнетит, образуют твердые р-ры с ванадитами и даже при 1300° не имеют еще однородного твердого р-ра, однако при этом происходит расширение образцов (иногда с растрескиванием), достигающее максимума при 1200°. Скорость образования твердых р-ров ванадиевых шпинелей с алюминатами Fe и Mg незначительна и не завершается полностью при 1300°; расширения образцов при этом не наблюдается. Порошковые рентгенограммы показывают, что различные шпинели диффундируют друг в друга с различной скоростью, так, напр., ванадиты диффундируют быстрее в хромиты и алюминаты, чем последние в решетку ванадитов.

С. Т.

7484. Об исследованиях в области высоких температур. Стотт (Aspects of research involving high temperatures. Stott V. H.), Research, 1953, **6**, № 12, 454—457 (англ.)

Рассматриваются особенности исследовательской работы по изучению свойств огнеупорных материалов при т-ре свыше 1500°. Приводится характеристика лабор. печей, используемых в физ. и физ.-хим. исследованиях. Окислительная среда в некоторых электрич. печах достигается применением в качестве элементов сопротивления спец. состава, полученного смешением ZrO_2 и некоторых редкоземельных элементов. Пропусканием электрич. тока через смеси карбидов 4TaC, HfC можно достигнуть т-ры 4000°. Более высокие т-ры получают с помощью взрывов, в том числе и атомных. Имеются также печи, работающие на солнечной энергии, в которых за несколько минут можно расплавить небольшое кол-во ThO_2, имеющего т. пл. ~3030°. Солнечные печи на имеют широкого применения, но дают возможность расплавлять чистые образцы различных огнеупорных окислов без загрязнений. Во избежание взаимодействия расплавленного Ti с огнеупорами предлагается производить его плавление в водоохлаждаемой медной ванне в среде аргона при низком давлении, дуговым способом, с применением в

качестве одного электрода Ti, а другого — W или угля. Г. Ф.

7485. Образование клиноэнстатита в синтетическом форстерите. Заикина В. Д., Огнеупоры, 1955, № 3, 79—82

При обжиге масс из саткинского магнезита и овручского кварцита с соотношением $MgO : SiO_2 = 2 : 1$ первоначально (1500°) кристаллизуется форстерит (Ф), при 1550—1650°— в основном клиноэнстатит, а при более высоких т-рах вновь образуется Ф. Автор считает, что примеси CaO, Al_2O_3 и Fe_2O_3 выше 1550° образуют на поверхности зерен расплав, в котором соотношение $MgO : SiO_2$ ближе к клиноэнстатиту, чем к Ф. Клиноэнстатит образуется при кристаллизации расплава, а Ф — за счет р-ции в твердой фазе (его кристаллы в 7—8 раз мельче, чем клиноэнстатита). При дальнейшем повышении т-ры состав расплава приближается к форстеритовому. Обжиг нужно вести в условиях, исключающих образование клиноэнстатита, отрицательно влияющего на качество изделий. А. М.

7486. Водоустойчивый доломитовый кирпич на базе доломитов Казахстана. Августиник А. И., Бабин П. Н., Изв. АН КазССР, сер. горн. дела, металлург. и обогащения стройматериалов, 1955, № 5, 105—113 (резюме казах.)

В Казахстане из местных доломитов получен водоустойчивый доломитовый кирпич. Изучено влияние тонкости помола исходного сырья на свойства доломитового кирпича. Алексеевский доломит и тектурмазский серпентинит измельчались в стальной шаровой мельнице в течение 6—8, 12—14 и 46 час. Шихты для получения клинкеров составлялись по расчету на получение коэфф. насыщения 0,98, чему соответствует примерный состав (в %): доломита 80, серпентинита 19 и фосфорита (каратауского) 1. Из увлажненных шихт формовались брикеты, которые обжигались при 1450° в течение 4 час. При тонком помоле сырья пористость спекшегося материала снижается до 0,9—1,7%, об. вес увеличивается до 3,1 *г/см*³. Клинкер измельчался до получения зерен <3 *мм*. Нормальные кирпичи из увлажненных порошков прессовались под давл. 650 *кг/см*² и обжигались при 1450° в течение 4 час. Высокие свойства огнеупора получены благодаря тонкому помолу шихты, к которым относятся: усадка 4,8%, кажущаяся пористость 12,2%, об. вес. 2,70 *г/см*³, предел прочности при сжатии 1100—1310 *кг/см*². Деформация под нагрузкой 2 *кг/см*²: начало 1580°, 4% при 1630°, 40% при 1760°. Некоторое снижение т-ры деформации наблюдается с увеличением длительности помола ввиду намола железа. Доломиты алексеевского месторождения пригодны для изготовления металлургич. доломитового кирпича. В. З.

7487. Огнеупорные изделия из доломита. Рейнхарт (Feuerfeste Dolomiterzeugnisse. Reinhart F.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 2, 37—41 (нем.; резюме англ., франц.)

Обзор патентов по вопросам улучшения свойств доломитовых огнеупоров путем смешивания сырого размолотого доломита с Fe_2O_3, MgO, H_2O или водн. р-ром $MgCl_2$, $MgSO_4$ с последующей обработкой CO_2 и спеканием во вращающейся печи при 1650—1800°, о предотвращении разрушения доломита шлаком, добавкой стабилизаторов, о получении доломитового припаса без стабилизаторов путем обжига сырого доломита при 1350—1500°, о получении доломитовых изделий без введения уплотнителей путем добавки тонкоразмолотого (мельче 80 μ), прокаленного при 470—1200°, спеченного доломита, о высокоогнеупорном, не разрушающемся под действием основных шлаков, прочном припасе, получающемся из тонкоразмолотого SiO_2, MgO и мартеновского шлака, спеченного доломита крупностью до 2 *мм* с добавкой лака; о получении качественной футеровки на смоле для конвертеров путем прогрева ее в течение многих часов без доступа воздуха не выше 350°; о повышении прочности припаса, предназначаемого для футеровки мартеновских, томасовских конвертеров, электрич. печей и др., для футеровки шахтных и вращающихся печей, для керамич. печей, для плавки стекла, эмалей и т. д. В. К.

7488. К вопросу о применении местной глины и утилизации производственных отходов при получении литого огнеупора. Папян К. А., Сб. науч. тр. Ереванск. политехн. ин-та, 1955, № 6, 101—115

В целях замены привозного каолина и часовярской глины, а также снижения потребности в глиноземе проведены исследования по применению туманянской (дзехской) глины, как добавки в шихту и по утилизации брака и отходов муллитового произ-ва. Установлено, что муллитовый огнеупор, отвечающий требованиям стандарта по хим. и минералогич. составу и микроструктуре, можно получать из бокситов, туманянской глины и отходов муллитового произ-ва, причем отходы муллитового произ-ва можно добавлять в шихту в неограниченном кол-ве. Предельное содержание туманянской глины в шихте составляет 20%, при увеличении ее кол-ва ухудшается качество муллитовых изделий. Возврат отходов муллитового произ-ва и применение туманянской глины сокращают расход бокситов на 40% и исключают применение дорогостоящего глинозема. Г. М.

7489. Влияние газовой среды на огнеупоры. Крейнер (Effect of atmosphere on refractories. Kraner Hobart M.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 6, 173—176 (англ.)

Щелочи, Zn, ZnO, Pb и PbO сульфиды, хлориды являются источником разрушения огнеупоров. Все эти материалы более или менее летучи при высоких т-рах и, проникая в огнеупорный припас, офлюсовывают его. $FeSO_4$ является относительно огнеупорным материалом, но, теряя легко в слабовосстановительной среде часть O_2, становится сильным флюсующим агентом для алюмосиликатного огнеупора. Магнетит в окислительной среде сильно разрушает динас. Попеременное окисление и восстановление окиси железа в хромитовых кирпичах является причиной термич. расширений и нарушений состояния равновесия шпинели, периклаза и силикатов. Пары воды разрушают огнеупоры, содержащие периклаз, известь и известковые силикаты. С. Т.

7490. Типы огнеупоров и их проектирование для стекловаренных печей. Джонсон (Type and design of refractories for glass melting furnaces. Johnson J. A.), Glass Ind., 1954, **35**, № 9, 485, 514 (англ.)

Изложение требований к огнеупорам для различных частей стекловаренных печей. Н. П.

7491. Огнеупоры для стекловарения. Датта, Джоши (Glass house refractories. Dutta Vishnu, Joshi M. L.), Trans. Indian Ceram. Soc., 1954, **13**, № 2, 88—94 (англ.)

Приводится характеристика различных типов огнеупоров, применяемых в стекольной пром-сти Индии. Указано, что в условиях стекловарения наиболее устойчив муллит. Описано применение различных смесей глин, бокситов, кианита и силлиманита для огнеупорных изделий. Освещены вопросы подготовки сырьевых материалов, дробления, смешивания и обжига огнеупоров. Н. П.

7492. Целесообразное применение искусственных и естественных камней. Хюбнер (Zweckmäßige Verwendung von Natur- und Kunststeinen. Hübner Walter), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, **88**, № 4, 67—69 (нем.)

Рассматриваются свойства и области использования искусств. и естественных шлифовальных кругов, применяемых в стекольной пром-сти. Е. Ш.

7493. Технические свойства доменного кирпича. Блувштейн М. Н., Огнеупоры, 1954, № 6, 282—285

Подробно сопоставляются технич. свойства многошамотного доменного кирпича Семилукского (кирпич I класса) и Часов-Ярского (кирпич II класса) з-дов. Семилукский кирпич обладает большей шлакоустойчивостью и термостойкостью, чем часов-ярский. Рекомендуется произвести опыт замены часов ярского кирпича в верхнем строении доменных печей семилукским кирпичом, чтобы повысить стойкость футеровки к истиранию. А. М.

7494. Методы сушки огнеупорных изделий во Франции. Часть I. Аше (Drying méthods in the french refractory industry. Part I. Hachet L.), Brit. Clayworker, 1954, **63,** № 747, 105—107 (англ.)

Описаны камерные и туннельные сушилки и способы сушки шамотных и динасовых изделий. Сообщается опыт перехода от примитивных способов сушки к современным и описаны конструкции сушилок с использованием тепла отходящих газов. Макс. т-ра сушки 40—45°, производительность сушилок около 40 *т/сутки*. А. П.

7495. Измерение и регулирование влажности и температуры в сушилках керамической промышленности. Грин (New developments in systems for measurement and control of humidity and temperature in ceramic driers. Green John R.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1953, **32,** № 1, 18—22 (англ.)

Описываются воспринимающие элементы для измерения влажности, основанные на обратимом изменении электросопротивления гигроскопич. солей в зависимости от влажности воздуха. Приводятся статич. и динамич. характеристики таких элементов. И. Ф.

7496. Сушка кирпича в туннельных сушилках. Штехемессер (Tunnel drying in the brick industry. Stechemesser Reinhold), Brit. Clayworker, 1954, **63,** № 749, 179—180 (англ.)

Теплоноситель из противоточной сушилки предлагается отводить на расстоянии 4,2 *м* от загрузочного конца и на том же расстоянии установить паровой нагреватель. Во избежание прохождения воздуха под вагонетками, между ними крепятся фартуки из железных листов, имеющие на краях резиновые полоски шириной 5 *см*. Фартуки ставятся через каждые 3—4 вагонетки. Подчеркивается важность рециркуляции воздуха, осуществляемой вспомогательным осевым вентилятором, напор которого должен быть меньше напора основного нагнетательного вентилятора. В тех случаях, когда высокая т-ра и влажность сушильного агента не представляют опасности для материала, для сушки применяются дымовые газы котельных установок. На многих кирпичных з-дах в Германии в течение 8 час. в сушилки поступают только дымовые газы из котельной и отработанный пар паровой машины, а остальные 16 часов — воздух из зоны охлаждения печей обжига. Поэтому при проектировании новых з-дов следует учитывать возможность использования пара для сушки. Приводятся два эскиза туннельных сушилок. Г. Ф.

7497. Освоение туннельных печей для обжига керамических изделий твердым топливом. Дмитрович А. Д., Сб. науч. работ Н.-и. ин-та стройматериалов МПСМ БССР. Минск, Изд-во АН БССР, 1954, 5—22

Приводится описание принципов работы и результатов теплотехнич. исследования двух типов печей для обжига кирпича твердым топливом (фрезерным торфом и углем) с одновременным введением в сырец угля в кол-ве ~50% от всего расхода. Испытание показало технологич. и техникоэкономич. целесообразность обжига строительного кирпича сжиганием в обжигательном канале фрезерного торфа в виде аэровзвеси. В печи, работающей на угле, имевшие место повышенные потери тепла топлива могут быть снижены путем применения в формовочной массе угля более мелкого зернового состава и улучшения степени герметичности печи. В. З.

7498. Термический коэффициент полезного действия печей для обжига кирпича. Мертен (Der thermische Wirkungsgrad von Ziegelbrennöfen. Merten Th. F.), Ziegelindustrie, 1955, **8,** № 2, 49—51 (нем.)

Описано применение и использование понятия «термич. коэфф. полезного действия» в энергетич. (силовых) установках, а также в кирпичеобжигательных печах. Разобранный пример теплотехнич. расчета показывает, что в этих печах термич. (тепловой) коэфф. полезного действия достигает 75%. Рекомендуется метод составления теплового баланса, указываются границы его применения в промышленных установках и приводится характерное численное отношение, являющееся сравнительной оценкой действующих кирпичеобжигательных печей. М. С.

7499. Экономические и другие преимущества обжига в радиационных туннельных печах. Мак (Economic and other advantages of radiant firing tunnel kilns. Mack Edwin S.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33,** № 4, 120 (англ.)

Радиационный обогрев в туннельных печах для обжига изделий имеет следующие преимущества: время обжига снижается с 36 до 27 часов, благодаря чему производительность увеличивается на 33,3%, удельный расход тепла на тонну готовой продукции уменьшается на 32%; качество продукции улучшается и снижается процент брака; регулирование времени обжига, т-ры и среды в печи становится более надежным, быстрым и удобным. Г. Ф.

7500. Влияние добавки обожженного гипса на свойства высокосульфатного шлакового цемента. Ямаути, Ота (高硫酸塩スラグセメントの性質に及ぼす石膏の煅燒 溫 度の影響. 山内俊吉, 太田千里), 窯業協會誌, Ёгё кекайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63,** № 708, 183—188 (япон.; резюме англ.)

Вяжущий материал, полученный тонким помолом 80—85% гранулированного шлака, 10% гипса, обожженного при 500—900°, и 5—10% обожженного доломита или портландцемента, показывает большую прочность. Гранулированный шлак может быть использован как вяжущий материал даже при содержании CaO менее 45%. И. З.

7501. Контроль модельного гипса. Гулевич (Kontrola modelové sádry. Gulevič Oleg), Sklář a keramik, 1955, **5,** № 6, 135—136 (чеш.)

Контроль охватывает определения: нерастворимого остатка, уд. веса, тонкости помола, об. веса, времени литья, времени твердения, водопоглощения, предела прочности при растяжении и сжатии, потери при прокаливании. Е. С.

7502. О гипсе и гипсовых формах. Менцль (Über Gips und Gipsformen. Menzl Karl), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, **88,** № 12, 269—270 (нем.)

Излагаются требования к качеству гипса и технологии произ-ва гипсовых форм в фарфоровой и керамич. пром-сти. Е. Ш.

7503. Смешение в промышленности известково-песчаных изделий. Эндельль (Mischen in der Kalksandstein-Industrie. Endell Joachim), Tonind.-Ztg, 1955, **79,** № 11—12, 167—169 (нем.)

Установлена высокая эффективность применения противоточных мешалок принудительного действия, обеспечивающих по сравнению с применением барабанных мешалок прирост прочности известково-песчаных

изделий до 100%. Известный эффект получается также при повторном смешении массы. Эксперименты проводились на противоточной быстроходной мешалке марки ЕК-4 как с катками, так и без катков и в барабанной мешалке при длительности предварительного смешения 1—5 мин. и повторного смешения 1—3 мин. Е. Ш.

7504. Временные и постоянные изменения в прочности отвердевших известково-пуццолановых и пуццолано-портландцементных растворов. Александер, Уордло (Temporary and permanent changes in the strength of hardened pozzolana-lime and portland pozzolanic cement mortars. Alexander K. M., Wardlaw J.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, 6, № 1, 46—60 (англ.)

Опыты проведены с использованием портландцемента (ПЦ), трех пуццолановых добавок (ПД) — золы-унос, опала и диатомита, гидратной извести (И) и трех разновидностей песка (П). Прочность на изгиб определялась в призмочках 1,25×1,25×10 *см*, оставшиеся после испытания половинки испытывались на сжатие. Величина усадки образцов (О) проверялась на балочках 2,5×2,5×15 *см*. Состав р-ра: (ПД : И : П) 1 : 1 : 2, (ПЦ : П) 1 : 1, (ПЦ : ПД : П) 3 : 2 : 5 при В/В = =0,28—0,41. Метод уплотнения смеси — трамбование. О хранились в различных условиях: а) в закрытой трубе при т-ре 71° и под вакуумом; б) при той же т-ре, но с защитой от потери воды; в) вначале под вакуумом при т-ре 71°, а затем при комнатной т-ре. Определялись соотношения между длительностью нахождения О под вакуумом и кол-вом удаленной воды из затвердевшего р-ра, влияние повторного нагревания и охлаждения О на их прочность и влияние на прочность О длительности нахождения их при нормальной т-ре и после извлечения их из камеры с т-рой 71°. Установлено, что при быстром высушивании в поверхностных слоях О, приготовленных из известково-пуццолановых р-ров, развиваются внутренние напряжения, что вызывает уменьшение прочности О на растяжение без заметного изменения прочности на сжатие. Поэтому испытание О на сжатие дает более воспроизводимые данные об активности ПД. Внутренние напряжения в О ослабляются и прочность на растяжение увеличивается до устойчивого состояния, если О после прекращения потери воды выдерживаются в течение 2 час. при нормальной т-ре. Временные изменения прочности О из известково-пуццолановых р-ров в результате высушивания достигают 40%, для О из пуццоланово-портландцементных и цементных р-ров заметных изменений не наблюдалось. Прочность известково-пуццолановых р-ров на растяжение увеличивается до 40% при уменьшении общего содержания воды в О до 60%, если в них не развиваются внутренние напряжения. В затвердевших известково-пуццолановых р-рах, в зависимости от условий твердения и испытания, могут иметь место временные изменения прочности при растяжении. П. З.

7505. Влияние содержания окиси магния на качество глиноземистого цемента с большим содержанием извести. Эйпельтауэр (Das technologische Verhalten kalkreicher Tonerdezemente in Abhängigkeit vom Magnesiumoxydgehalt im Klinker. Eipeltauer E.), Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1955, 100, № 3, 117—120 (нем.)

Увеличение содержания окиси магния в клинкере глиноземистого цемента с большим содержанием извести от 1 до 3% приводит к резкому уменьшению прочности цемента в возрасте до 28 суток. Напр. суточная прочность уменьшается с 600 *кг/см²* при 1% MgO до 240 *кг/см²* при 3% MgO, а 28-суточная соответственно с 680 до 316 *кг/см²*. Все испытанные цементы характеризовались постоянством изменения объема. Рентгенограф. анализ показал, что MgO находится в клинкере не в виде периклаза, а частично в виде геленита и частично в виде стекловидной фазы; при больших содержаниях MgO появляется шпинель. Е. Ш.

7506. Улучшение качества асбесто-цементных материалов гидрофобизирующими добавками. Салиджанов С. Б., Докл. АН УзССР, 1955, № 6, 37—38

Качество асбесто-цементных изделий значительно повышается при добавлении в асбесто-цементную шихту различных поверхностноактивных добавок, в том числе хлопкового мыла. Однако при использовании хлопкового мыла и иных пенообразующих добавок необходимо дополнительное обрудование формовочной машины пеноуловителем. Образование пены отсутствует при использовании в качестве добавки соапстока, что позволяет увеличить производительность формовочной машины на 20—30%. Е. Ш

7507. Влияние двуокиси титана на процессы клинкерообразования. Роляк С. М., Астреева О. М., Лукина М. Н., Цемент, 1955, № 3, 12—14

Исследовалось минерализующее действие титанистого грацулированного доменного шлака и TiO_2 в чистом виде на процессы клинкерообразования. В температурном интервале, соответствующем появлению жидкой фазы, TiO_2 способствует ускорению процесса образования C_3S. Титанаты кальция входят в состав алита в незначительном кол-ве в виде твердого р-ра. Клинкеры, содержащие TiO_2, отличаются более крупной кристаллизацией минералов, особенно алита, что обусловливает замедление процесса гидратации и небольшое понижение прочности цемента в первые сутки. Клинкер и цемент на его основе обладают хорошей устойчивостью к хранению. Е. Ш.

7508. Автоматическая поливка клинкера. Разумовский А. Ф., Цемент, 1955, № 2, 25

Для гашения свободной извести в клинкере предлагается осуществлять его поливку в рекуператорах вращающейся печи. Приводится схема автоматич. поливки. Е. Ш.

7509. Цементный клинкер, изготовляемый на новом английском заводе, производящем серную кислоту. Грайндрод (Cement clincer to be produced in new British anhydrite sulphuric acid plant. Grindrod John), Pit and Quarry, 1955, 47, № 9, 104—105 (англ.)

Приводится описание нового з-да, рассчитанного на ежегодный выпуск 148 000 *т* серной к-ты и 132 000 *т* портландцементного клинкера, получаемого из ангидрита и других местных материалов. В результате тепловой обработки составленных смесей из $CaSO_4$, угля и окислов Si, Ca и Fe, получаются цементный клинкер и SO_2. П. З.

7510. Получение быстротвердеющего портландцемента путем регулирования его зернового состава. Лурье Ю. С., Штейерт Н. П., Гинзбург Ю. Н., Цемент, 1955, № 3, 19—23

Скорость процесса гидратации и величина ранней прочности цементов могут быть повышены при увеличении содержания в цементе фракций размером до 10 μ. Это может быть достигнуто добавлением к цементу обычной тонкости помола, домолотого в вибромельнице, цемента или цементной пыли, улавливаемой в пылеосадительных мельничных устройствах (электрофильтрах). Суточная прочность цементов прямо пропорциональна содержанию в них зерен размером до 10 μ. Для получения быстротвердеющего цемента с суточной прочностью 200 *кг/см²* в цементе Ленинградского з-да должно содержаться ~40% зерен мельче 10μ, а в цементах Броценского з-да и з-да «Комсомолец» 30%. На быстротвердеющем цементе, полученном смешением обычного цемента с пылью от электрофильтров, можно без пропаривания получать бетон с суточной проч-

ХИМ

ностью 200 *кг/см²* и с духсуточной 300 *кг/см²*. Е. Ш.

7511. Физико-химические исследования водонепроницаемости цементного камня. Серб-Сербина Н. Н., Саввина Ю. А., Цемент, 1955, № 2, 3—8

Процесс твердения цемента сопровождается диспергированием клинкерных минералов водой и хим. диспергаторами (электролиты типа сульфата или хлорида кальция), образованием высоководных комплексов составляющих портландцемента, и особенно C_3A, с этими электролитами. Кол-во воды, связываемое гидратными новообразованиями в присутствии хлористых соединений, увеличивается при отрицательных т-рах. При взаимодействии $CaCl_2$ с C_3S при положительной т-ре образуются преимущественно оксихлориды кальция, при отрицательной т-ре — преимущественно гидрохлорсиликаты и при любой т-ре образуются гидрохлоралюминаты; интенсивность связывания $CaCl_2$ повышается с увеличением В/Ц. Добавка NaCl не приводит к получению новых гидратных соединений, но способствует образованию ранее названных комплексов, в частности гидрохлоралюминатов. Гидролиз C_4AF в присутствии $CaCl_2$ происходит в период формирования структуры цементного камня (ЦК) с образованием гидрохлоралюминатов и большим увеличением объема твердой фазы, что приводит к созданию значительных напряжений в ЦК. Появление напряжений предотвращается замедлением кинетики гидратации цемента путем добавления NaCl. Замедляющий эффект NaCl проявляется также и в значительном увеличении периода пластичного состояния цементного р-ра. Увеличение кол-ва связанной воды, что приводит к уменьшению открытой пористости ЦК, и набухание гелей, образующихся при взаимодействии $CaCl_2$ с C_3A и продуктами гидролиза C_4AF, и уплотняющих поры ЦК, обусловливает понижение водопроницаемости. Значительное уменьшение водопроницаемости, определяемое по скорости фильтрации, наблюдается при использовании концентрированных р-ров $CaCl_2$ уже в начальный период формирования структуры ЦК. Е. Ш.

7512. Самообезвоживание цементного теста. Копленд, Браг г (Self-desiccation in portland-cement pastes. Copeland L. E., Bragg R. H.), ASTM Bull., 1955, № 204, 34—39 (англ.)

Изучалась степень гидратации цемента (Ц) при разных условиях твердения. Применялся Ц с уд. поверхностью 1800 *см²/г* (по Вагнеру). Т-ра теста сразу после перемешивания составляла 23°. Тесто приготовлялось под небольшим вакуумом в целях предотвращения наличия пузырьков воздуха в тесте. Для предотвращения утечки воды из формы применялась восковая обмазка. Заполненная цементным тестом форма первые 48 часов хранилась при 23°. Распалубленные образцы после удаления корки с верхней и нижней поверхности делились на две части. Одна часть образцов хранилась в изолированных условиях — в закрытом сосуде при 23° и без доступа в сосуд влаги. Другая половина образцов хранилась над водой при 23°. Опыты показали, что относительная влажность воздуха при твердении Ц в закрытом сосуде уменьшается в процессе гидратации Ц. В заданном возрасте относительная влажность воздуха выше при более высоких величинах В/Ц. При В/Ц 0,53 степень гидратации цемента к годовому возрасту получена одинаковой для обоих видов твердения. При В/Ц 0,44 степень гидратации Ц, твердевшего в закрытом сосуде, в первые 10 суток была намного меньше, чем в образцах, твердевших во влажных условиях, и к возрасту 45 суток достигла величины, полученной для влажных условий твердения в возрасте 28 суток. Для обоих условий хранения степень гидратации Ц тем ниже, чем меньше В/Ц. Таким образом, самообезвоживание цементного теста, при условии твердения его в закрытом сосуде, возможно при небольших значениях В/Ц (менее 0,50). П. З.

7513. Производство легкого заполнителя на спекательной решетке. Ленхарт (Traveling grate sintering system produces lightweight aggregate. Lenhart Walter B.), Rock Prod., 1955, **58**, №2, 74—76 (англ.)

На з-де обжиг сланцевых глин производится на конвейерной спекательной решетке шириной 1,52 *м*, длиной 20 *м*. В качестве топлива используется антрацитовая пыль. Сланцевая глина пропускается через дезинтегратор, где измельчается до размера зерен 9,4—12,5 *мм*. Измельченный материал, смешанный с 10% топлива, поступает на решетку. В результате «набухания» материала возникает препятствие в прохождении воздуха через массу. Для улучшения условий обжига к сланцевой глине добавляется небольшое кол-во тонкоизмельченного обожженного клинкера. Топливо воспламеняется от камеры сжигания, смонтированной над решеткой. Вентилятор высокой производительности просасывает воздух через спекающиеся куски и поддерживает горение топлива в смеси. Производительность завода 150 *т* за 8 час. работы. Приводится характеристика полученного продукта — хим. и зерновой состав. Об. вес, в зависимости от размера фракций, колеблется от 704 до 944 *кг/м³*. Материал используется для производства бетонных блоков и для приготовления легкого бетона. Б. З.

7514. Зависимость качества клинкера от продолжительности обжига. Турьян В. О., Избалыков Д. А., Цемент, 1955, № 2, 24—25

Качество клинкера зависит не только от состава сырья, но и от продолжительности пребывания материала в зоне спекания. Для этого предлагается снизить число оборотов печи на 40%. При соответствующем питании печи производительность ее не снижается. Е. Ш.

7515. Применение силонового волокна в цементной промышленности. Градский (Použití silonových vláken v cementářském průmyslu. Hradský J.) Stavivo, 1955, **33**, № 6, 199—200 (чеш.)

Ткани из силонового волокна рекомендуются для шламовых и рукавных фильтров, мельниц и пневможелобов. Е. С.

7516. Характеристики югославских цементов. Ферьян (Karakterišike jugoslovenskih cemenata na zaključku 1953 g. Ferjan Marjan), Tehnika, 1955, **10**, № 3, 345—352 (серб.; резюме нем.)

Приводятся характеристики 18 различных югославских цементов, испытанных в конце 1953 г. Люблянским ин-том испытания материалов и конструкций. Отмечается тесная связь между прочностью цементов, испытанных в пластичных образцах и величиной расширения при автоклавной пробе. Е. Ш.

7517. Тепловые и электрические свойства гидрофобных земель. Колясев Ф. Е., Левин С. Л., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 6, 1053—1057

Отмечается, что гидрофобные почвы и торф обладают высокими теплоизоляционными свойствами и являются электроизоляторами. Е. Ш.

7518. Особенности производства клинкера. Оффеле (Eigenarten der Klinkerfabrikation. Offele Paul), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 8, 321—322 (нем.)

Для произ-ва клинкера рекомендуются глины с т-рой спекания 1100° и т. пл. 1300°. Глины не должны давать усадки при сушке и обжиге, в то же самое время они должны быть достаточно пластичными; отощающие средства должны быть тонко распределены в массе. Для примера дается хим. состав глины германского месторождения, пригодной для получения клинкера

(в %): Al_2O_3 14,34, SiO_2 73,66, CaO 0, MgO 1,37, $Na_2O(K_2O)$ 3,50, Fe_2O_3 7,13. Е. Ш.

7519. Исследование мелких фракций песка с целью определения относительного содержания глинистых частиц в минеральных заполнителях. Цёпф (Untersuchung des Sand-Anteils zur Bestimmung des relativen Tonvolumens in Mineralstoffen. Zoepf Wolff T.), Strassen- und Tiefbau, 1953, **7**, № 12, 490—491 (нем.)

Описывается седиментационный метод определения содержания глинистых и илистых частиц в песке, щебне, гравии, наполнителе для асфальтобетона, дорожном бетоне и других минер. строительных материалах. Седиментация осуществляется в р-ре $CaCl_2$, глицерина и формальдегида. Е. Ш.

7520. Изучение влияния добавки «Lissopol N» к цементобетонным смесям. Уппал, Сингх Studies in the effect of admixtures of cement concrete mixes «Lissopol N». Uppal H. L., Singh Mohinder), Indian Concrete J., 1955, **29**, № 2, 40—43, 54 (англ.)

«Lissopol N» (LN) — вязкая, янтарного цвета жидкость с уд. в. 1,02. Это поверхностноактивная добавка, характеризующаяся эмульсионной и диспергирующей способностью, а также повышенной по сравнению с водой смачиваемостью. Растворимость LN уменьшается с повышением т-ры. Добавка в бетон LN снижает величину поверхностного натяжения, поэтому при перемешивании бетона в него вовлекается дополнительное кол-во воздуха. Повышенная смачиваемость LN способствует увеличению степени гидратации цемента в раннем возрасте. Вследствие повышенной смачиваемости LN рекомендуется применять в бетон насыщ. водою заполнители. В опытах использовалось 84 бетонных смесей, приготовленных на разных заполнителях. Опыты показали, что при постоянном значении В/Ц и содержании песка в заполнителях при добавке 0,12% LN (от веса цемента) можно уменьшить расход воды на 11—22 *л* на $м^3$. Соответственное уменьшение цемента составляет 18—42 $кг/м^3$; при постоянном В/Ц и уменьшении содержания песка можно снизить расход воды на 21—33 *л* на $м^3$. Содержание песка в общей сумме заполнителя может снижаться на 0,5% на каждые 0,03% добавки LN по весу цемента. Максим. содержание этой добавки не должно превышать 0,15%. Добавка LN повышает удобоформуемость бетонной смеси. С увеличением пластичности бетонной смеси увеличивается содержание вовлекаемого добавкой LN воздуха, содержание которого составляло от 4 до 10% по объему (в зависимости от крупности зерен заполнителя и содержания в нем цемента). При постоянном В/Ц добавка LN в кол-ве 0,12% от веса цемента не снижала предел прочности бетона при растяжении. При этих же условиях предел прочности бетона при сжатии в возрасте 28 суток несколько снижается. Водопотребность смеси при постоянном расходе цемента при добавке LN несколько снижалась. П. З.

7521. Влияние различных цементов на прочность пропаренных бетонов и сцепление с арматурой. Пачке (Der Einfluß der verschiedenen Zemente auf die Druckfestigkeit warm behandelter Betone und die Haftfestigkeit der Stahleinlagen. Patschke Erich), Bauplanung und Bautechnik, 1955, **9**, № 5, 204—214 (нем.)

Исследовалось отношение к пропариванию гипсо-шлакового цемента, шлако-портландцемента с различным содержанием гранулированного доменного шлака и портландцемента различного минералогич. состава. Гипсо-шлаковые и ему подобные смешанные цементы не рекомендуется применять при пропаривании. Наибольшую относительную прочность и наилучшее сцепление с арматурой после пропаривания приобретают шлако-портландцементы с большим содержанием шлака, но и при малом его содержании относительная прочность цементов больше, чем у исходного портландцемента. Портландцементы с большим содержанием SiO_2 показывают лучшие результаты, чем с малым. Большое содержание свободной извести и SO_3 в портландцементе влияет отрицательно. Е. Ш.

7522. Бетоны и растворы с пуццолановыми добавками. Франсис (Pozzolana concretes and mortars. Francis Wilfrid), Times Rev. Ind., 1955, **9**, № 98, 26, 28, 31 (англ.)

Введение пуццолановых добавок (ПД) в состав портландцемента (ПЦ) повышает их хим. стойкость и снижает тепловыделение цемента, что необходимо при бетонировании массивных сооружений, так как позволяет отказаться от искусств. охлаждения бетонных массивов. Так, напр., при строительстве больших плотин в Италии применялся ПЦ с добавкой 25% размолотых ПД. Максим. т-ра в толстых секциях плотины достигала в августе 30,6°. В Мексике и США за последние 40 лет широко используются ПД в бетоне, применение которых также полезно в целях предотвращения возможного разрушения бетона, обусловленного расширением его, вследствие взаимодействия цемента с некоторыми заполнителями. В СССР использование ПД вошло в обычную практику строительства гидротехнич. сооружений, благодаря доказанным технич. и экономич. преимуществам. В Италии и Германии также используется ПД естественного происхождения. В Англии могут использоваться три вида искусств. ПД — зола — унос, доменные шлаки, обожженные глины и сланцы. П. З.

7523. Об обогащении заполнителей для бетона. Кремер (Über die Verbesserung von Betonzuschlagstoffen. Krämer W.), Banwirtschaft, 1955, **A9**, № 18, 468—469 (нем.)

Для слабо оснащенных карьеров, которым не под силу рассеивать заполнитель, рекомендуется смешивать два заполнителя с отличающимися зерновыми составами в соотношении, позволяющем получить приемлемый для произ-ва бетона зерновой состав. Приводятся указания и номограмма для определения соотношений заполнителей. Е. Ш.

7524. Влияние обогащения мелкого песка на бетон электростанции Райн на Лехе. Кун (Der Einfluß der Feinstsandaufbereitung auf den Beton des Lechkraftwerkes Rain. Kuhn Rudolf), Beton- und Stahlbetonbau, 1955, **50**, № 7, 179—186 (нем.)

Применение обогащенного песка позволило значительно повысить водонепроницаемость бетона. Отсеивались частицы песка мельче 0,1 *мм*, а остальная часть песка (до 3 *мм*) разделялась на крупную и мелкую фракции и смешивалась в заданном соотношении. Приводится схема рассева песка, в которой применен вертикальный грушевидный сепаратор в сочетании с горизонтальным отстойником. Е. Ш.

7525. Бетон с воздухововлекающими добавками. Чаудхри (Concrete with air-entraining agents. Chowdhry B. A.), Indian Concrete J., 1955, **29**, № 1, 24—25 (англ.)

Описывается влияние воздухововлекающих добавок (ВД) на различные свойства бетона (Б). Пластичность Б зависит от кол-ва вводимой в смесь ВД, а также от длительности и интенсивности перемешивания Б. Кол-во вовлеченного в бетонную смесь воздуха может быть удвоено с увеличением длительности и интенсивности смешивания. Характерно, что ВД не оказывают пластифицирующего действия на чистое цементное тесто. В то же время мелко раздробленные пузырьки воздуха уменьшают кол-во воды, потребное для достижения заданной подвижности бетонной смеси, так как в результате образования между заполнителями си-

стемы мельчайших воздушных пузырьков часть воды оказывается излишней. Повышение пластичности Б, благодаря введению в него ВД, более эффективно для тощих составов, чем для жирных. Прочность Б снижается с повышением содержания в нем воздуха. Однако, благодаря тому, что ВД значительно повышают удобоформуемость смесей и тем самым при заданной подвижности смеси уменьшают водопотребность Б, применение этих добавок не приводит к снижению прочности Б. Применение ВД намного уменьшает водоотделение благодаря повышению вязкости смеси. Б с ВД является более морозостойким по сравнению с обычным Б, что может быть объяснено большим кол-вом равномерно распределенных воздушных пузырьков, воспринимающих внутренние напряжения, возникающие вследствие замораживания свободной воды. Морозостойкость Б зависит от его способности поглощать воду, что в свою очередь зависит от В/Ц в бетонной смеси. П. З.

7526. Влияние заполнителя на объемные изменения бетонных изделий и возникающие в них напряжения. Хенк (Einfluß des Zuschlages auf Formänderungen und Spannungen im Betonwerkstein. Henk B.), Zement-Kalk-Gips, 1955, **8**, № 6, 209—212 (нем.; резюме англ., франц.)

Под влиянием т-ры и влаги бетон изменяется в объеме, что приводит к возникновению внутренних напряжений. Этому явлению не придается должного внимания. Растягивающие усилия, возникающие при быстром высыхании наружных слоев бетонных изделий, снижают предел прочности изгибаемых элементов, а также долговечность бетона. Из имеющих место при воздействии т-ры и влаги внутренних, общих и структурных напряжений наиболее опасны последние, зависящие от вида заполнителей. Е. Ш.

7527. Возможности применения ультразвука при испытании бетона. Веше (Möglichkeiten für die Anwendung von Ultraschall bei der Betonprüfung. Wesche Karlhans), Bautechnik (Berlin), 1955, **32**, № 5, 151—155 (нем.)

Рассматриваются области возможного применения ультразвука при испытании бетона. В настоящее время возможно измерением резонансной частоты или скорости определять динамич. модуль упругости, приближенное значение прочности, число Пуассона, состояние при вредных воздействиях (мороза, агрессивной жидкости и т. п.), схватывание цемента и бетона, неоднородность структуры, появление трещин, их положение и глубину; измерением интенсивности ультразвука можно определять схватывание цемента и бетона, появление трещин, их положение и глубину, нарушение структуры. Е. Ш.

7528. Важные свойства бетона. Граф (Wichtige Eigenschaften des Betons. Graf Otto), Bauzeitung (Stuttgart), 1955, **60**, № 5, 220—221 (нем.)

Сушка и увлажнение наружных слоев бетонных изделий и конструкций под влиянием атмосферных воздействий вызывают их усадку и набухание. Возникающие при этом внутренние напряжения приводят к образованию поверхностных трещин, которые иногда развиваются и на бо́льшую глубину. Таќое явление можно наблюдать на бетонных дорогах (частые мелкие параллельные трещины), на штукатурке (мелкие сетки волосяных трещин) и других бетонных конструкциях. Более склонны к появлению трещин бетоны с большим В/Ц и мелким и малопрочным заполнителем. Автор предлагает при подборе состава бетона учитывать их стойкость к нарушению структуры поверхности. Е. Ш.

7529. Методы подбора состава бетона в СССР. Малиновский, Милинский (Radzieckie metody projektowania betonu. Malinowski Roman, Milinski Jerzy), Inz.-ia budown., 1955, **11**, № 11, 343—345 (польск.)

Подробно излагаются применяемые в СССР методы подбора состава бетона. Е. А.

7530. Получение бетона, твердеющего на морозе без обогрева материалов. Фурман М. И., Литвинова Р. Е., Лавринович Е. В., Изв. Всес. н.-и. ин-та гидротехн., 1955, **53**, 257—267

Предлагается «холодный бетон» с высокой конц-ией хлористого кальция и сульфитно-спиртовой барды. Бетон обладает морозостойкостью, прочностью и водонепроницаемостью. Сцепление с арматурой увеличивается с повышением прочности; коррозии арматуры в возрасте до одного года не наблюдается. Бетонные смеси обладают требуемой удобообрабатываемостью. Е. Ш.

7531. Бетон из горелых пород. Сидоров А. С., Бюл. строит. техники, 1955, № 6, 9—10

Обзор применения горелых пород в качестве гидравлич. добавки и заполнителя для бетона. Е. Ш.

7532. Опыт быстрого искусственного уплотнения бетонных стенок. Шмидт (Versuche über rasche künstliche Versinterung von Betonwandungen. Schmidt Walter J.), Österr. Bauzeitschrift, 1955, **10**, № 4, Nachr. Österr. Betonver., 21—22 (нем.)

Тонкостенные напорные бетонные трубы уплотнялись путем инъекции под давл. в 2,5 *ати* поочередно известкового молока, углекислоты и воды. При этом хорошо уплотнялись мелкие поры и волосяные трещины. Обработка известковым молоком продолжалась в течение 1 часа, углекислым газом 6 час. Надежная работа труб обеспечивалась при напоре, соответствующем давлению при их обработке. При работе труб под напором, превышающем давление обработки (4 *ати*), на их наружных поверхностях вновь появлялись мокрые пятна, которые при повторной обработке при давл. в 2,5 *ати* не исчезали. При повторной обработке в 4 *ати* и испытании при том же давлении мокрые пятна исчезали. Макротрещины этим способом не уплотняются. Е. Ш.

7533. Огнеупорный бетон. Барта (Žárobeton. Barta R.), Stavivo, 1955, **33**, № 6, 193—197 (чеш.; резюме русс., нем)

Пригодными для получения огнеупорного бетона оказались бокситовый глиноземистый цемент с микронаполнителем — технич. Al_2O_3, портландцемент с тем же микронаполнителем, плавленый глиноземистый цемент, смесь портландцемента, шамота и порфира, особенно смесь портландцемента, глины и сланца и др. Описываются достоинства, недостатки и требования к огнеупорным бетонам и условия работы с ними. Е. С.

7534. Набор сит для мокрого рассева с измерительным устройством для определения гранулометрического состава заполнителей и бетонных смесей. Рисселъ (Schlämmsiebsatz mit Meßeinrichtung zur Körnungsprüfung von Zuschlag und Beton. Rissel Ernst), Bau, 1955, **8**, № 8, 218—220 (нем.)

Описано устройство сит для мокрого рассева заполнителей и бетонных смесей, приведена методика рассева. Е. Ш.

7535. К вопросу о водонепроницаемости рабочих швов в бетоне. Карп (Zur Frage der Wasserdichtigkeit von Arbeitsfugen im Beton. Carp Helmut), Bautechnik (Berlin), 1955, **32**, № 5, 158—159 (нем.)

Описывается методика испытаний рабочих швов в бетоне на водонепроницаемость. Указывается, что если бетон является водонепроницаемым, то и рабочие швы при условии хорошего выполнения их также должны быть водонепроницаемыми. При проведении описываемых опытов вода проникала в толщу бетона на глубину 2 *см*, а в рабочие швы — на глубину 5 *см*. Несмотря на удовлетворительные данные лабор. иссле-

дований германские фирмы при строительстве ряда насосных станций применяют для уплотнения рабочих швов листовой металл. Е. Ш.

7536. Использование морской ракушки для пористого бетона. Аванесов А., Сельский строитель, 1955, № 7, 14

Указывается на возможность применения в качестве заполнителя при изготовлении крупнопористого бетона крупной морской ракушки. Прочность бетона при расходе цемента марки «400» 100—120 *кг/м*³ бетона (состав 1 : 5) равна 200 *кг/см*², что достаточно для строительства двухэтажных зданий. Об. вес бетона 1250 *кг/м*³. Е. Ш.

7537. Обогащение котельных шлаков. Хонинский (Die Veredelung der Kesselschlacken. Choinski Roman), Silikattechnik, 1955, **6**, № 5, 224—225 (нем.)

7538. Производство крупных изделий из ячеистого сланцезольного бетона. Ельсиновский В., Строит. материалы, 1955, № 6, 10—12

Описывается изготовление в г. Таллине ячеистого бетона на основе размолотой сланцевой золы («кукермит») и золы от пылевидного сжигания сланцев (гидравлич. «кукермит»), применение которой является более целесообразным. «Пенокукермит» получается путем сорокачасового пропаривания при 70—80° литой смеси «кукермита» с пенообразователем (В/В = 0,5—0,75). Избыточная влага (35—45%) удаляется из пенокукермита высушиванием, сопровождающимся значительной усадкой (3—5 *мм/м*), что обусловливает необходимость в мягкой термич. обработке. Об. вес пенокукермита составляет 1000 *кг/м*³, прочность при сжатии после пропаривания 40—60 *кг/см*², расход золы 800—900 *кг/м*³. Из пенокукермита изготовляются крупные блоки для строительства малоэтажных зданий и перегородочные плиты. Прочность его может быть повышена добавлением в шихту трепела и глинита. Е. Ш.

7539. Пути и результаты применения тончайших зерен заполнителя в бетонных массивах и железобетонном строительстве. Фрич (Wege und Erfolge der Feinstkorntechnik im Massen- und Stahlbetonbau. Fritsch J.), Zement-Kalk-Gips, 1954, **7**, № 8, 312—315 (нем.; резюме англ., франц.)

Унос мелких зерен при промывке и рассеве заполнителей вредно влияет на свойства бетонной смеси (БС), обусловливая уменьшение ее подвижности и увеличение водопотребности. Рекомендуется применять установку для промывки заполнителей, представляющую собой вертикальный сосуд грушевидной формы. В нижнюю часть сосуда подается вода, в среднюю — заполнитель. Вода, подымаясь по сосуду, захватывает мельчайшие зерна песка и выносит их через край сосуда, а более крупные зерна выводятся через дно сосуда. При этом в песке полностью сохраняются зерна с диам. >0,08—0,09 *мм*. Приводится также методика подбора зернового состава. Заполнители делятся на три фракции (напр., 0,07—0,9; 0,9—3,0 и 3,0—12,0 *мм*). Готовится большое кол-во БС с разным соотношением мелких фракций, причем зерновой состав крупных фракций (в данном случае >12 *мм*) сохраняется постоянным. Для каждого зернового состава определяется расход цемента для получения БС требуемой подвижности. Расходы цемента наносятся на тройную диаграмму, после чего известными методами определяются кривые одинакового расхода цемента. Таким образом выявляется область зерновых составов, требующих миним. расходов цемента для получения заданной подвижности БС. Е. Ш.

7540. Первая печь системы «Леполь», работающая по мокрому способу. Бойсо (First Lepol system wet process kiln in the world. Boiso Jorge), Rock Prod., 1954, **57**, № 12, 68—71 (англ.)

Понижение влажности шлама механич. способом до поступления его в печь вначале производилось в вакуумных фильтрах, в которых влажность уменьшалась от 35 до 19%. Установка других спец. фильтров, оборудованных вибрирующими мешалками и щитками, позволила снизить содержание влаги до 14%. Куски отжатого на фильтре осадка разбиваются и превращаются в барабане в однородные небольшие шарики диам. 8—12 *мм*. Такой размер частиц обеспечивает лучшее использование тепла газов. Новый метод произ-ва портландцемента по расходу топлива может сравниваться с работой печей по сухому способу. Л. З.

7541. О выборе цепных завес для 150-метровых вращающихся печей. Бабарыка И. Ф., Цемент, 1955, № 2, 15—18

На основе опыта цементного з-да «Октябрь» рассматривается влияние конструкции цепных завес на режим работы вращающихся печей. Указывается на необходимость получения прочных гранул высушенного шлама после цепной зоны. Прочность гранул должна быть такой, чтобы они не разрушались под влиянием истирающего воздействия цепей. Е. Ш.

7542. Тепловая обработка хризотиловых асбестовых волокон. Бадоллет, Стрейб (Heat treatment f chrysotile asbestos fibers. Badollet M. S., Streib W. C.), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1955, **48**, № 514, 65—69 (англ.)

Описываются результаты лабор. исследований и заводских опытов по тепловой обработке хризотиловых асбестовых волокон. При тепловом процессе обработки происходит частичное изменение физ. свойств хризотила благодаря удалению из него небольшого кол-ва молекулярной воды и частичному превращению магнитных железных окислов Fe_3O_4 в немагнитные Fe_2O_3. Улучшение фильтрующей способности волокон, увеличение объема, поверхностной площади и адсорбционной способности, а также улучшение электрич. свойств хризотила находится в прямой зависимости от т-ры и длительности обогрева. С увеличением т-ры и длительности обогрева уменьшается прочность волокон на растяжение. Однако снижение прочности незначительно и получаемая из этих волокон продукция не уступает по прочности продукции, приготовленной из натуральных полутвердых и твердых волокон. Приведены данные, характеризующие физ. свойства хризотиловых волокон до тепловой обработки и после. П. З.

7543. Возврат пыли во вращающиеся печи. Стешенко Е. М., Фокин В. В., Цемент, 1955, № 3, 30

Приводится описание схемы пылевозврата в цементном цехе. Предлагается осуществлять возврат пыли, уловленной при обжиге сырья, в холодный конец вращающейся печи. Е. Ш.

7544. Использование зол, шлаков и пыли. Штанге (Aschen-, Schlacken- und Staubverwertung. Stange E.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, **7**, № 4, 161—162 (нем.)

Золы немецких, французских, бельгийских, английских и американских каменных углей характеризуются высоким содержанием SiO_2 (>35—40%), что позволяет их использовать для произ-ва известково-зольных изделий. Из смесей летучей золы с известью и цементом изготовляются газо- и пенобетонные крупные стеновые блоки, армированные кровельные плиты и плиты перекрытий с пролетом до 5 *м*. Объемный вес газо- и пенобетона 0,5—0,8 *т/м*³, предел прочности при сжатии 25—80 *кг/см*², коэфф. теплопроводности 0,15—0,20 *ккал/м·час·град*. Из смеси летучей золы, извести и шлака изготовляются прессованные камни прочностью 80—200 *кг/см*², при об. в. 1—1,6 *т/м*³. При содержании крупных фракций шлака более 20% камни морозостойки. В ближайшее время намечается выпуск нового вида

изделий — изоляционных камней, изготовляемых на базе легких разновидностей летучих зол, с объемным весом в виброуплотненном состоянии $<0{,}45$ $т/м^3$ или смеси легких и тяжелых разновидностей зол. Объемный вес изоляционных камней 0,1—0,35 $т/м^3$, предел прочности при сжатии 10—30 $кг/см^2$, коэфф. теплопроводности при 100° 0,05—0,14 $ккал/м \cdot час \cdot град$, при 500° 0,14—0,20 $ккал/м \cdot час \cdot град$, предельная т-ра применения 800°. Известково- или цементно-зольная масса заливается в формы вагонетки и после 3—4 час. твердения разрезается на блоки нужных размеров. Тепловлажностная обработка всех известково-зольных изделий производится в автоклавах в течение 8 час. при 170—200°. Е. Ш.

7545 К. Силикальциты из высокодисперсных исходных материалов. (Н.-и. ин-т мостов при ЛИИЖТ. Сообщение № 23). М., Трансжелдориздат, 1955, 19 стр., беспл.

7546 К. Контрольно-измерительная техника в производстве строительных материалов. (Учебник для техникумов). Гутоп В. Г. М., Промстройиздат, 1954, 496 стр. с илл., 12 р. 30 к.

7547 К. Керамические флюсы для автоматической дуговой сварки. Хренов К. К., Кушнерев Д. М. Киев, Гостехиздат, УССР, 1954, 108 стр. с илл., 3 р. 50 к.

7548 К. Огнеупорные изделия. (Свойства, технология изготовления и служба в пром. печах). Мамыкин П. С. Свердловск, Металлургиздат, 1955, 488 стр. с илл., 17 р. 5 к.

7549 К. Продление сезона производства строительной керамики. Мороз И. И. Киев, Изд-во Акад. архитектуры УССР, 1955, 93 стр. с илл., 4 р. 15 к.

7550 К. Бетон и железобетон на пористых заполнителях. Симонов М. З. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 256 стр. с илл., 9 р. 75 к.

7551 К. Бетон и железобетон. Изд. 2-е. Брыла, Сувальский (Beton i żelbet. Wyd. 2, Bryła Stefan, Suwalski Ludomir. Warszawa, Budownictwo i Architektura, 1954, 291 s., ill., 28 zł) (польск.)

7552 К. Долговечность бетона. Шестоперов С. В. М., Автотрансиздат, 1955, 480 стр. с илл., 17 р. 55 к.

7553 Д. Поверхностное сопротивление твердых диэлектриков. Толвинская А. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. политехн. ин-т, Л., 1955, 11 стр.

7554 Д. Морозостойкость строительного кирпича и пути ее повышения. Гурьев Ф. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1955

7555 Д. Исследование свойств систем «гипс — пек». Дибров Г. Д. Автореф. дисс. канд. техн. н., Новочеркас. политехн. ин-т, Новочеркасск, 1955

7556 П. Очистка прокаленного бруситового материала. Гаудж (Purification of calcined brucitic material. Goudge Monson Fraser). Канад. пат. 491242, 10.03.53

Метод очистки кальцинированного брусита, содержащего известь, состоит в пропускании его через вертикальный гидравлический турбулентный сепаратор, в нижней части которого собирается более тяжелый материал, откуда он непрерывно разгружается. С. Т.

7557 П. Получение окрашенного плавленого кремнезема (Fabrication de silice fondue colorée) [Soc. Prosilis]. Франц. пат. 1030581, 12.06.53 [Verres et réfract., 1954, **8**, № 1, 35 (франц.)]

Предложен способ получения прозрачного окрашенного SiO_2 диффузией находящегося в контакте металла при нагревании в пределах 600—1000° в соответственной для металла газовой среде и при надобности под воздействием электрич. поля. Так, с Cu в нейтр. среде получается рубиновая окраска. С. Т.

7558 П. Этилсиликат (Ethyl silicate) [Monsanto Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 155226, 25.02.54

Состав этилсиликата таков, что при дистилляции при атмосферном давлении до 180° отделяется 8—16% объема дистиллята и выше 180° 39—55%. Патентуются также процессы произ-ва этилсиликатов для точного литья огнеупоров. С. Т.

7559 П. Метод изготовления хорошо кристаллизующихся силикатных расплавов. Вагнер (Verfahren zum Herstellen kristallin erstarrender Silikatschmelzen. Wagner Hubert) [Süddeutsche Basaltwerke]. Пат. ГФР 910038, 26.04.54 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 5, 194 (нем.)]

Метод изготовления кристаллизующихся силикатных расплавов, содержащих значительные кол-ва (от 20 до 50%) CaF_2 или других фторсодержащих составных частей, заключается в том, что при нагревании и плавлении фторсодержащей смеси при выдержке расплава при рабочей т-ре удаляются водяные пары. С. М.

7560 П. Светопоглощающие стекла и способ их изготовления. Абби (Lightabsorbing glasses and method of making same. Abbey A.) [American Optical Co.]. Англ. пат. 704374, 17.02.54 [Glass, 1954, **31**, № 5, 237 (англ.)]

Стекло, абсорбирующее ИК и активную фиолетовую части спектра, состоит в основном из SiO_2 — R_2O — CaO в комбинации (вес.%) смеси из $FeCl_2$ и $FeCl_3$ 1,5—6,5, окисла, выбранного из группы, состоящей из окиси ванадия, окиси хрома или смеси их 1,0. Кроме указанного, может быть введен стабилизатор (вес.%): 0—1% хлора или 0—1,5% трехокиси серы или же 0—1% окиси мышьяка. Кремнезем составляет доминирующий компонент стекла. Н. П.

7561 П. Способ и аппарат для регулирования потока стекломассы в выработочном канале для машины вертикального вытягивания листового стекла (Framgangsmåte og apparat til regulering av strømningen av smeltet glass i en trekkeovn fra hvilken glass trekkes vertikalt oppad i plateform) [Pilkington Brothers Ltd]. Норв. пат. 82949, 4.01.54

Способ регулирования потока стекломассы (С) в выработочном канале для машины вертикального вытягивания стекла, отличающийся тем, что для получения С одинаковой вязкости по обе стороны линии отбора поток С направляют сверху вниз до определенной глубины, на которой С приобретает нужную вязкость, и оттуда к середине ванны к месту отбора С; местным сужением сечения ванны сообщают С скорость, необходимую для притока ее к линии отбора в достаточном кол-ве. Устройство для направления С состоит из моста, погруженного в С на глубину, где С имеет вязкость, необходимую для вытягивания; верхняя часть моста отделяет газовое пространство варочной части ванны от рабочей; нижний погруженный край моста в средней трети имеет вырез с бортом, выступающим в подмашинную камеру. С, загрязненная частицами огнеупора с поверхности моста, обтекает борт, опускается вдоль него и возвращается в варочную часть печи, проходя под мостом по его краям. К. Г.

7562 П. Средство для гидрофобизации поверхности стекла (Middel til at gøre overfladen af glasgenstande vandskyende) [Løvens Kemiske Fabrik ved A. Kongsted]. Дат. пат. 79082, 4.04.55

Средство для гидрофобизации поверхности стекла отличается тем, что оно состоит из дисперсии полиси-

локсана и колл. SiO_2, содержащей соль тетраалкиламмония, одна алкильная группа которого имеет не менее 10 С-атомов. Р-р диметилполисилоксана в изопропиловом спирте смешивают с гелем SiO_2, напр., на 100 ч. смеси применяют 5—50 ч. сухой колл. SiO_2; в зависимости от вязкости полисилоксана прибавляют 1—2% диспергатора — бромистого цетилтриметиламмония и испаряют органич. р-ритель. После нанесения р-ра на поверхность стекла, его сушат и полимеризуют полисилоксан нагреванием. Преимущество предлагаемого способа состоит в применении водн. дисперсии вместо р-ров во вредных органич. р-рителях и получении покрытия с гладкой поверхностью. К. Г.

7563 П. Способ получения плотного стекловидного керамического изоляционного материала. Блок (Fremgangsmåde til fremstilling af et tæt, glasagtigt, keramisk isolationsmateriale. Bloch Walter Eduard Herbert). Дат. пат. 77834, 19.07.54

Предложен способ получения плотного стекловидного керамич. изоляционного материала для ВЧ-изоляторов. Изделия обжигают до образования кристаллич. конгломерата Ca-Al-силиката. Состав массы (в вес.%): 15—40 не содержащих Ti необожженных соединений Ca (НСК), напр., известкового шпата, которые в кол-ве ⩽0,33% НГ может быть заменены соединением металлов II группы периодической системы: Be Mg, Sr или Ba и 85—60% необожженной глины (НГ), причем ⩽0,33% НГ может быть заменено обожженной глиной (ОГ) и 0,5% всей глины смеси может быть заменена SiO_2 при условии, что содержание НГ в смеси не будет ниже 20%. SiO_2 может быть введен в смесь в виде глин, содержащих SiO_2, или природных силикатов Ca, напр. волластонита. В смесь вводят 0,5—3,0% огнеупора, напр., окиси Cr, хромистого железняка, Al_2O_3, силлиманита, кианита, андалузита, окиси или силиката Zr. В смесь добавляют 0,5—3,0% полевого шпата или другого в-ва, содержащего щел. металл. В смесь вводят 0,5—2,0% окиси Co или Fe или глину, содержащую окись Fe. Примеры состава смесей (в %): 1) НСК 15—40, SiO_2 3—30, ОГ 30—10, НГ 52—20; 2) НСК 15—30, одно или несколько соединений Be, Mg, Ba и Sr 5—15, НГ 80—35. Материал обладает более низкой, чем фарфор, проводимостью при повышенной т-ре. К. Г.

7564 П. Метод глазурования глиноземсодержащих изделий. Эйденберг, Кюн (Method for glazing aluminous bodies. Eidenberg Josef, Kühn Eberhard). Пат. США 2678889, 18.05.54

Процесс нанесения гибкой, тонкой глазури, хорошо держащейся на керамич. массах, содержащих по весу ⩾80% Al_2O_3, состоит в покрытии поверхности изделия смесью из ~15% кварца, остальное смесь борной к-ты с свинцовым суриком и обжиге покрытой керамики при т-ре ~1100°. При обжиге только часть смеси реагирует с Al_2O_3, образуя тонкий слой нерастворимой глазури. Остальная часть смеси удаляется обработкой к-той или щелочью, не способной растворять образовавшийся глазурный слой. С. Т.

7565 П. Слабоотражающее покрытие на огнеупорной основе и метод его изготовления. Реймонд (Refractory base containing a low reflection coating and method of making same. Raymond Richard F.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2688565, 7.09.54

Метод нанесения на огнеупорную основу прозрачного покрытия заключается в нагреве основы до т-ры >204°, но ниже т-ры, при которой основа плавится, и контактировании ее горячей поверхности с р-ром, содержащим уксуснокислый Ni и соль Co, выбранную из группы, состоящей из уксуснокислого Co, азотнокислого Co и перхлората Co. Содержание Ni в вышеуказанном р-ре, составляющее 1—50%, зависит от содержания Co в р-ре. Благодаря Ni соли Co и Ni разлагаются и образуют пленку на огнеупорной основе. Суммарное содержание Ni, Co и O_2 в образующейся пленке составляет ⩾99% от веса пленки. Г. Ф.

7566 П. Башенная печь для эмалирования. Трипмахер (Turmartiger Emaillierofen. Tripmacher Richard) [Wistra Ofenbaugesellschaft m. b. H.]. Пат. ГФР 927004, 28.04.55 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, 6, № 6, 222 (нем.)]

Печь состоит из расположенной вверху камеры и под ней камеры подогрева и охлаждения. Товар в вагонетках спец. транспортером в печи передвигается по типу фуникулера. В то время, как вагонетка с товаром находится в зоне обжига, под нею одна-две вагонетки располагаются в зоне подогрева, из которых одна охлаждается после обжига и другая подогревается перед обжигом, 4-я вагонетка в это время внизу под загрузкой. С. Т.

7567 П. Приспособление для загрузки эмалевой печи. Ридель (Beschickungsvorrichtung für Emaillieröfen. Riedel Horst). Пат. ГФР 927304, 5.05.55 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, 6, № 6, 222 (нем.)]

Приспособление состоит из подвижной платформы, на которой находятся две под прямым углом согнутые лопасти ковша, могущего поворачиваться на 90°. С. Т.

7568 П. Полуфарфор, декорированный костяным фарфором. Сибата, Като (Semivitrified porcelain decorated with bone-ash porcelain. Shibata Keiji, Kato Hiroyuki). Япон. пат. 2087, 19.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 2046 (англ.)]

На полуфарфор, обожженный при 1200°, с помощью связующего накладывается слой кальцины, состоящей (в%): из костяной золы 43, полевого шпата 26, каолина 21 и земли Кибуси 10. Изделие обжигается, затем покрывается глазурью, в состав которой также входит как кальцинированная, так и некальцинированная смесь костяного фарфора. С. Т.

7569 П. Серебренные керамические конденсаторы. Галтон (Silvered ceramic capacitors. Gulton Edith M.) [Gulton Manufacturing Corp.]. Канад. пат. 506457, 12.10.54

Процесс получения серебренных керамич. конденсаторов состоит из серебрения поверхности нескольких керамич. пластинок, составления последних в блок с кислотоустойчивым в-вом между пластинами и вокруг блока, разрезания блока на секции желаемого размера и удаления кислотоустойчивого в-ва с краев секции до незащищенных краев серебренной керамич. поверхности, обработки незащищенных краев секции к-той для вытравления с них серебра, удаления кислотоустойчивого в-ва и разделения секций на отдельные серебренные керамич. конденсаторы. Г. М.

7570 П. Электропроводные связующие. Эллиотт (Electrically-conducting adhesives. Elliot George) [Standard Telephones and Cables, Ltd]. Англ. пат. 716253, 29.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i674 (англ.)]

Смешивают 20% тонкого, чешуйчатого Ag и 35% осажденного, высоко дисперсного Ag с 27% суспензии порошка стекловидной эмали с 17,5% моноэтилового эфира этиленгликоля и 0,5% нитроцеллюлозы. Смесь тщательно растирают в краскотерке и применяют для прикрепления кристалла германия к металлич. основанию. С. Т.

7571 П. Метод изготовления керамики из титаната бария с линейной температурной зависимостью. Ошри (Method of preparing barium titanate ceramics with flattened temperature characteristics. Oshry Howard I.) [Erie Resistor Corp.]. Пат. США 2695240, 23.11.54

Метод изготовления керамики из титаната бария, при котором кристаллиты, определяемые рентгеноанализом, имеют куб. форму при т-ре ниже точки Кюри, состоит в приготовлении соли кристаллич. титаната бария из органич. к-ты и прокаливании последней до удаления кислотного радикала и получения тонкого порошка, в котором кристаллиты имеют куб. форму при т-ре ниже точки Кюри по данным рентгеноанализа, добавления к прокаленному порошку 0,1—3% по весу металла, выбранного из группы, состоящей из железа, никеля, кобальта, магния, кальция и марганца, для торможения роста в процессе обжига кристаллитов титаната бария до образования тетрагональной формы при т-ре ниже точки Кюри и, наконец, обжига смеси до получения плотной керамики, в которой кристаллиты имеют куб. форму при т-ре ниже точки Кюри. Г. М.

7572 П. Способ производства керамических изделий на основе титаната бария (Procédé de production de pièces céramiques à base de titanate de baryum) [The Brush Development Cie]. Франц. пат. 1054916, 15.02.54 [Ind. céram., 1954, № 453, 11d (франц.)]

Окисную массу, состоящую из эквимолекулярных кол-в BaO_2 и TiO_2, пропускают через цикл т-р, в одной из стадий которых достигается спекание, и после этого при охлаждении около 600° поддерживают восстановительную газовую среду. С. Т.

7573 П. Огнеупорный материал, содержащий MgO. Вудуорд (Magnesia-containing material. Woodward Teynham) [The Kaiser Aluminum and Chemical Corp.]. Пат. США 2695242, 23.11.54

Процесс получения плотных огнеупорных агломератов периклаза высокой чистоты заключается в обжиге $Mg(OH)_2$ с образованием не доведенной до спекания MgO и смешением ее с водой. Вода добавляется в кол-ве, обеспечивающем получение формующейся густой массы, содержащей миним. кол-во $Mg(OH)_2$. Агломераты из полученной смеси формуются и вылеживаются до полной гидратации и затвердевания. Затем агломераты подвергаются обжигу с целью превращения MgO в периклаз. Г. Ф.

7574 П. Огнеупорные подставки для обжига глазурованной керамической посуды (Supports réfractaires pour la cuisson d'émail de la vaisselle en céramique) [Ets E. Robert et Cie «La Stéatite Industrielle»]. Франц. пат. 1055522, 19.02.54 [Ind. céram., 1954, № 453, 11d (франц.)]

Комплект клиновидных полочек, скрепленных тремя колоннами, позволяющий складывать плоскую посуду. Содержание Al_2O_3 в массе для полочек должно быть $\geq 20\%$. С. Т.

7575 П. Огнеупорный углерод и метод его производства. Вудберн, Линч (Refractory carbon and method of producing the same. Woodburn James, Jr., Lynch Rawley F.) [Great Lakes Carbon Corp.]. Пат. США 2685542, 3.08.54

Метод произ-ва устойчивого к окислению огнеупорного материала, заключающийся в пропитывании углеродного тела р-ром, содержащим в основном фосфат щел. металла, причем молярное соотношение $M_2O:P_2O_5$ в этом соединении составляет от 0,1 : 1 до 2,4 : 1 и в последующей сушке для удаления р-рителя. А. М.

7576 П. Метод изготовления устойчивого доломитового припаса из спеченного доломита. Шрётер, Мейер (Verfahren zur Herstellung von stabilen Dolomitsteinen aus Sinterdolomit. Schröter Rudolf, Meier Walter). Пат. ГДР 7895, 16.08.54

Предложен метод изготовления устойчивых доломитовых припасов, при котором распадение в порошок обожженного припаса препятствует добавка MgO с образованием при этом самосвязующегося $2CaO \cdot SiO_2$. Чтобы изготовить устойчивый припас, к доломиту добавляют SiO_2 в соотношении $CaO : SiO_2 = 3 : 1$. Превращению $2CaO \cdot SiO_2$ в γ-форму препятствуют стабилизирующие добавки $MgSiO_4$, тонкоразмолотый каустич. или плавленый магнезит. Тщательно перемешанные тончайшие перемолотые добавки ($SiO_2 \cdot MgO$ и мартеновский шлак) смешивают со спеченным доломитом крупностью зерна до 2 *мм* и лаком. Припас прессуется и обжигается не ниже 1500°. В печь с газовым подогревом припас необходимо помещать сразу же в зону с т-рой >500°. Полученный припас может долго вылеживаться и оставаться твердым при истирании. Он имеет высокую огнеупорность и является стойким против основных шлаков. Примерный состав (в %): спеченного доломита 75, SiO_2 5, мартеновского шлака 5, MgO 15. Метод изготовления устойчивого доломитового припаса из спеченного доломита, окиси кремния и сименс-мартеновского шлака состоит в том, что добавляемая смесь MgO противодействует разрыву припаса. В. К.

7577 П. Процесс изготовления синтетического корунда и изделий на его основе (Procédé de fabrication de corindon synthetique et produit obtenu) [Bureau d'Etudes Minières]. Франц. пат. 1027945, 18.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8421 (нем.)]

В печь типа усеченного конуса загружают слоями примерно 1500 *кг* боксита с содержанием Fe_2O_3 ~18—25% кусками величиной ~5 $см^3$ и 300 *кг* антрацитового кокса так, что всегда один слой боксита находится между двумя слоями кокса. На каждый слой боксита кладут несколько *кг* флюса, состоящего, напр., из NaCl, KCl, $MgCl_2$, активированного угля. Состав флюса различен и зависит от состава боксита. Затем печь нагревают до 1000—1200° в течение 8 час., затем под расплав вдувают горячий воздух, повышающий т-ру до 1600°. После подогрева при этой т-ре в течение ограниченного времени расплав выпускают из печи. Е. Ш.

7578 П. Основные высокоогнеупорные кирпичи (Procédé de fabrication de briques basiques très réfractaires et briques obtenues selon ce procédé) [Veitscher Magnesitwerke A.-G.]. Франц. пат. 1057322, 8.03.54 [Ind. céram., 1954, №453, 11d (франц.)]

В состав массы входят хромит с размером зерен <2 *мм* (с незначительной добавкой более крупных зерен) и крупнозернистая MgO с размером зерен 1,7—6 *мм* в таких соотношениях, при которых пористость после обжига >35 об. %. В. З.

7579 П. Огнеупорные материалы. Гринсмит, Шоу, Смит (Refractories. Greensmith Denis E. B., Shaw Grifford, Smith William E. (Langrish-Smith William E.). Канад. пат. 497666, 10.11.53

Процесс произ-ва огнеупорного материала включает нагревание смеси двуокиси циркония и тонкоизмельченного кремнезема до т-ры выше 1000°, но ниже точки плавления смеси. Кремнезем получается разложением кремнеорганич. соединения с последующим окислением Si. Процесс произ-ва огнеупорных изделий включает смешивание двуокиси циркония с р-ром кремнеорганич. соединения, органич. группа которого может быть выделена посредством гидролиза. После формования и сушки массы производится нагрев до т-ры выше 1000°, но ниже т-ры плавления смеси. Соотношение между компонентом, содержащим Si, и двуокисью циркония выбирается в соответствии с требуемым стехиометрически для получения циркона. И. С.

7580 П. Огнеупорный состав и технология производства изделий из него. Уотсон (Refractory composition, article and process. Watson George R) [Norton Co.]. Канад. пат. 507221, 9.11.54

Огнеупор изготовляется рекристаллизацией материала, содержащего >80% чистого SiC. Для закрытия поверхностных пор применяется хризоберилл или ком-

бинация (мол.%): BeO 35—55, Al_2O_3 65—45, имеющая примесей ⩾5%. Метод приготовления не проницаемых для горячих газов высокоогнеупорных кирпичей состоит в формовании их с выгорающей связкой, рекристаллизации при т-ре не ниже 2100°, охлаждении, покрытии смесью из BeO и Al_2O_3 и последующего нагревания при 1750—1950°. И. З.

7581 П. Способ приготовления керамических масс. Эйрих, Эйрих (Procédé de préparation de masses céramiques. Eirich G., Eirich W.). Франц. пат. 1055800, 22.02.54 [Ind. céram., 1954, № 453, 11d (франц.)]

Материалы шихты смешивают с глинистым связующим и водой после механич. растирания глинистого материала с потребным для формования кол-вом воды. С. Т.

7582 П. Способ приготовления керамических масс. Эйрих, Рейх (Verfahren zur Aufbereitung keramischer Massen. Eirich Willi, Reich Heinz) [Gebrüder Eirich]. Пат. ГФР 877879, 22.11.54 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 1, 21 (нем.)]

Способ состоит в смешении, напр., шамота с глиной, предварительно разведенной в потребном кол-ве воды. С. Т.

7583 П. Способ соединения керамических деталей с деталями из окисляющихся металлов. Тумб (Verfahren zur Verbindung von keramischen Teilen mit Teilen aus oxydierbaren Metallen. Thumb Gunter) [Siemens-Schukertwerke A.-G.]. Пат. ГДР 925519, 21.03.55 [Keram. Z., 1955, **7**, № 4, 190 (нем.)]

Новый способ соединения керамич. деталей с деталями из окисляющихся металлов состоит в применении легкоплавких свинцовых глазурей и обжиге их в начале в восстановительной среде и затем окислительной. Выделившийся в первый период из глазури металлич. свинец во втором периоде обжига снова окисляется и глазурь получается нормального качества и тона. С. Т.

7584 П. Карбид кремния, удаляемый из алмазного порошка. Роос (Werkwijze voor het scheiden van mengsels van diamantpoeder en siliciumcarbide. Roos Siegfried). Нидерл. пат. 75058, 15.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2690 (англ.)]

В шлифовальном алмазе значительную часть представляет алмазный порошок, содержащий SiC. Удаление SiC осуществляется при нагревании алмазного порошка при 1000—1400°, лучше при 1200°, в присутствии Cl_2 в бескислородной среде. Может быть добавлен инертный разжижающий газ. Образуется хлорид Si, который испаряется и C удаляется из SiC в форме графита, который может быть окислен при кипячении совместно с конц. HNO_3, или с другими окисляющими в-вами. Алмазный порошок затем выделяется из жидкости декантацией и промывается водой. Г. М.

7585 П. Способ изготовления необожженных керамикоподобных цветных изделий. Ольф (Verfahren zur Herstellung von nicht gebrannten, keramikähnlichen, bunten Formkörpern. Rolf Gerhard). Пат. ГДР 7903, 16.08.54

Способ изготовления необожженных керамикоподобных цветных изделий, отличающихся тем, что кирпичную муку или крошку, содержащую карбонат, смешивают с р-ром H_2SO_4 и после окончания процесса образования сульфата добавляют искусственную смолу или конденсационные химикаты, напр. казеиноформальдегидные; образующийся шликер подвергается формовке, затем сушке или, путем нагрева, сгущению. К полученному материалу или части его добавляют бронзу, а также красящий порошок, главным образом земляные краски. И. К.

7756 П. Способ уплотнения и укрепления песка, каменной породы, строительных элементов и т. п. Еде (Verfahren zum Abdichten und Verfestigen von Sand, Gestein, Bauwerken u. dgl. Jähde Hans) [VEB Schachtbau, Verfestigungen und Abdichtungen der Staatlichen geologischen Kommission in Berlin]. Пат. ГФР 880579, 22.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4013 (нем.)]

Уплотнение и укрепление песка, каменной породы, строительных элементов р-ром SiO_2, образующим через определенное время гель. Равновесное состояние обычного продажного натриевого растворимого стекла изменяется его смешением с цементно-водн. суспензией до нагнетания в уплотняемые или укрепляемые материалы. Целесообразно добавлять молотую глину или бентонит. Е. Ш.

7587 П. Способ производства легких строительных камней. Вейль, Мейзель (Verfahren zur Herstellung von Leichtbausteinen. Weyl Otto, Meusel Werner) [VEB Leuna-Werke «Walter Ulbricht»]. Пат. ГДР 8636, 19.11.54

Способ произ-ва легких строительных камней из ангидрита и воды (с добавлением ускорителей твердения или без них) введением небольшого кол-ва неорганич. к-ты, отличающийся тем, что к молотому ангидриту добавляется порошок железа. Напр. 100 вес. ч. ангидрита тщательно перемешивается с 0,3 вес. ч. порошка железа; смесь затворяется 32 вес. ч. воды, содержащей 0,3 вес. ч. сульфата калия и 0,5 вес. ч. серной к-ты. Смесь интенсивно перемешивается в мешалке принудительного действия, в которой немедленно начинается газообразование, продолжающееся в течение 8 мин. Распалубка форм может производиться через 1 час. Объемный вес изделий в 28-суточном возрасте составляет 1,1 $т/м^3$ и предел прочности при сжатии 50 $кг/см^2$. Е. Ш.

7588 П. Способ изготовления легких строительных плит. Дёлер (Verfahren zur Herstellung von Leichtbauplatten. Doehler Hermann) [Vereinigte Korkindustrie A.-G.]. Пат. ГФР 919097, 14.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2279 (нем.)]

Тонкий холст и другие ткани обрабатываются вяжущими материалами: цементом или гипсом с водой. Полотнищам до схватывания вяжущего придается неровная форма, напр. волнистая, после чего несколько таких полотнищ соединяются друг с другом с образованием между ними воздушных прослоек. Е. Ш.

7589 П. Состав строительного материала для защиты от нейтронного и γ-излучений. Раевский (Bauelement oder Bauteil zum Schutz gegen Neutronen- und γ-Strahlung. Rajewsky Boris). Пат. ГФР 913000, 8.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 669 (нем.)]

Для защиты от нейтронных и γ-лучей в состав бетона вводится дополнительный минерал, содержащий воду и бор. Смесь можно также изготовить из парафина или битума с минералом и в случае надобности с цементом. Смесь состоит из (в %): цемента 25, пандермита 25 и песка 50. Содержание воды в бетоне по сравнению с нормальным бетоном повышается на ~10 и B на ~27 по отношению к содержанию H_2 против ~0,73 при насыщ. H_3BO_3 р-ре. Длина пути пробега для нейтронов равна 7 *см*, а длина пути торможения ~42 *см*. Б. Т.

7590 П. Штукатурка для каменных стен и бетона. Енсен (Middel til påstrygning på vaegge af murvaerk eller beton. Jensen Jens Lauritz). Дат. пат. 78601, 13.12.54

Штукатурка для каменных стен или бетона имеет состав (в вес. ч.): тонкомолотого камня 28,2, мелкого песка— 11,8, цемента 15,0, молотого известняка 4,8, кальцинированной соды 2,4, винной к-ты 0,4, TiO_2 3,0 и воды до консистенции для нанесения р-ра кистью. Р-р обладает хорошей адгезией и быстро схватывается. К. Г.

7591 П. Способ обогащения заполнителя для цементного бетона. Гронов (Verfahren zur Verbesserung von Zuschlagstoffen für Zementbeton. Gronow Harald Elsner von). Пат. ГФР 922695, 17.01.55 [Zement-Kalk-Gips, 1955, 8, № 3, 108 (нем.)]

Заполнители предварительно обрабатываются в течение 0,5 до 2 мин. в мешалке р-ром мыла с избыточным кол-вом натриевого щелока, потом добавляется нейтрализующая к-та и далее цемент. Е. Ш.

7592 П. Повышение прочности бетона. Зельбах (Erhöhung der Festigkeit von Beton. Seelbach Carl). Пат. ГФР 918251, 23.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2279 (нем.)]

Фракции заполнителей размером 0—3 *мм* обрабатываются до смешения с цементом хим. в-вами, снижающими поверхностное натяжение. Е. Ш.

7593 П. Способ изготовления изделий из ячеистых бетонов. Ланг (Procédé de fabrication d'articles en béton léger. Lang K.). Франц. пат. 1038393, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 13, 2983 (нем.)]

К цементно-песчаному р-ру добавляется в качестве наполнителя порфировая мука, проходящая через сито 4900 *отв/см*^{2} и остающаяся на сите 10 000 *отв/см*^{2}. Затем в мешалку добавляют водн. эмульсию смолы (колофониум), глину, растворимое стекло и ускорители схватывания, одновременно вдувая в мешалку воздух. Отформованные строительные детали после распалубки подвергаются автоклавной обработке при 8—10 *ати*. Е. Ш.

7594 П. Способ улучшения свойств гидравлических вяжущих веществ (Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften hydraulischer Bindemittel) [Sika Holding A.-G.]. Австрал. пат. 174857, 11.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 21, 4698 (нем.)]

Предложен способ улучшения свойств гидравлич. вяжущих в-в добавкой смеси из лигносульфоновой к-ты или ее солей и хлорокиси какого-либо щел.-зем. металла, Al или тяжелого металла. Напр., в смесь, состоящую из 3 *кг* портландцемента, 10 *кг* песка (0—8 *мм*) и 10 *кг* гравия (8—30 *мм*), добавляется сухая смесь, которая содержит 9 *г* кальциевого лигносульфоната и 36 *г* хлорокиси Са. Получается бетон со значительно улучшенной удобообрабатываемостью и с осадкой конуса 13 *см*. Е. Ш.

7595 П. Способ производства прочных изделий из гидроокиси или окиси щелочно-земельных металлов или содержащих их веществ. Нёйбнер, Редекер, Вендландт, Вочке (Verfahren zur Herstellung haltbarer Formlinge aus Erdalkalihydroxyden oder oxyden oder solcherthaltenden Massen. Neubner Rolf, Rädeker Georg, Wendlandt Rudolf, Wotschke Johannes) [Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H.]. Пат. ГФР 913534, 14.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 9, 2045—2046 (нем.)]

Произ-во прочных изделий из гидроокиси или окиси щел.-зем. металлов или содержащих их в-в, в частности из отходов при получении газа C_2H_2 из CaC_2 или золы, осаждающейся в карбидных печах и т. п., в которых известьсодержащая масса очищается от непогасившихся и более крупных составных частей. Полученная таким образом окись кальция смешивается с небольшим кол-вом распыленной воды до образования слегка влажной массы, которая подвергается грануляции без прессового давления, с последующей сушкой изделий при т-ре $<100°$. Е. Ш.

7596 П. Производство магнезиальных цементов. Нолль (Herstellung von Magnesiazementen. Noll Walter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 908837, 4.03.54 [Zement-Kalk-Gips, 1954, 7, № 5, 224 (нем.)]

В целях получения хорошо твердеющих магнезиальных цементов, не содержащих хлоридов и сульфатов, готовится смесь из хлористого магния (95 до 80%) и основного карбоната магния (5—20%) с водой. Цемент водостоек. Е. Ш.

7597 П. Способ получения изолирующего слоя на штукатурке (Fremgangsmäde til fremstilling af et isolerende dseklag af mørtel (puds)) [Firmaet H. J. Henriksen & G. Kähler]. Дат. пат. 79099, 4.04.55

Способ получения звукоизолирующего слоя на штукатурке из минер. ваты и вяжущего отличается тем, что зерна ваты малы (1—10 *г* смеси содержат ~1000 зерен). Минер. вату гранулируют в барабане сухим способом и смешивают с водн. р-ром вяжущего, а затем наносят на штукатурку распылением. В качестве вяжущего применяют искусственные смолы или жидкое стекло. К. Г.

7598 П. Безрастворная футеровка для круглых или овальных сечений, в частности для вращающихся печей. Вольф, Прюссинг (Mörtelloses Futter für kreisformigem oder ovalem Querschnitt, insbesondere für Drehöfen. Wolf Otto, Prüssing Curt) [Claudius Peters A.-G.]. Пат. ГФР 908594, 4.03.54 [Zement-Kalk-Gips, 1954, 7, № 5, 224 (нем.)]

Вращающаяся печь с безрастворной футеровкой из примыкающих друг к другу, но имеющих свободу перемещения друг относительно друга клиновидных камней. Образовавшееся кольцо футеровки прижимается к внутренней поверхности кожуха последним клиновидным камнем. Все камни, включая последний, входят зазорами на опорные шины, которые должны быть предусмотрены на внутренней стороне кожуха печи. Пазовое сцепление предотвращает выпадение растрескавшихся при охлаждении камней. Е. Ш.

См. также: Силикаты 6204, 6203, 6214, 6364. Стекло 6267. Огнеупоры 7094, 7149, 7150. Вяжущие материалы 7145, 7147, 7148

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

7599. Разделение изотопов водорода на сетчатой насадке.— (Hydrogen isotope separation by spraypak.—), Fluid Handling, 1955, № 61, 38, 42 (англ.)

Для получения тяжелой воды применена колонна с сетчатой насадкой. Элементы насадки представляют собою гофрированные листы из металлич. сетки, которые накладываются друг на друга, образуя ячеистую структуру. Насадка позволяет увеличить производительность ~в 2,5 раза по сравнению с колпачковой колонкой, расстояние между тарелками которой равно 450 *мм*. Ю. П.

7600. Производство и применение редких газов. Какихара (稀ガスの生産と應用. 柿原幸二), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, 6, № 1, 23—28 (япон.)

Обзор методов получения и очистки инертных газов—аргона, неона, гелия, криптона, ксенона. Указаны области применения этих газов. Библ. 13 назв. Ю. П.

7601 П. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения. Шафтан (Cold separation of air. Schuftan P. M.). Англ. пат. 708664, 5.05.54 [British Oxygen Co., Ltd] [World Refrig., 1954, 5, № 8, 454—455 (англ.)]

В ректификационной колонне установки для разделения воздуха методом глубокого охлаждения автоматически поддерживаются постоянные температурные градиенты. Избыток холодопроизводительности компенсируется аккумулированием жидкости, которая затем используется в периоды недостатка холода. Ю. П.

602 П. Очистка аргона. Сува (Refining argon. Suwa Tasuke) [Showa Electro-Industries Co.]. Япон. пат. 2829, 24.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 8, 5792 (англ.)]

Газовую смесь, содержащую 81% Ar и 19% N_2, пропускают через печь, в которую помещены 10 *кг* Mg и 2,5 *кг* MgO; т-ра массы 750°. Поток газа составляет 0,8 *м*³/*мин*. Продукт содержит 99,3% Ar. Ю. П.

7603 П. Процесс адсорбционного разделения газовой смеси. Этерингтон (Process for separating constituents of gaseous mixtures by adsorption. Etherington L. D.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 713273, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i332 (англ.)]

В колонне для непрерывного адсорбционного разделения смеси газообразных углеводородов осуществляется противоточное движение газов и активированного угля (АУ). Десорбированный АУ охлаждается в две стадии: в холодильнике, размещенном вне колонны (К), а затем в водяном холодильнике, размещенном в самой К, после чего подается на верх К. Этим достигается понижение т-ры в зоне ввода смеси в К, что приводит к уменьшению кол-ва циркулирующего АУ при заданном разделении. Ю. П.

7604 П. Емкость для сжиженного газа. Клут (Liquefied gas container. Clute Henry H.). Пат. США 2677939, 11.05.54

Сосуд для хранения сжиженных газов состоит из двух емкостей: основной, в которую наливается сжиженный газ, и дополнительной, связанной с основной через автоматически действующие вентили. При термич. расширении сжиженного газа возрастает давление, и избыток жидкости через один из вентилей автоматически перепускается в дополнительную емкость; при уменьшении объема жидкости в основной емкости сжиженный газ из дополнительной емкости через второй вентиль автоматически переливается в основную. Ю. П.

См. также: 6330

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

7605. Значение анализа поверхностных и сточных вод. Завадил (Význam rozboru povrchové a splaškové vody. Zavadil Jan), Sbor. Vysoké školy stavit. Brně, 1953, **2**, № 2, 141—165 (чеш.; резюме русс.)

Перечислены физ. и хим. свойства поверхностных и сточных вод и описаны методы их исследования. Отмечено значение БПК как показателя степени загрязненности воды. Указаны способы улучшения качества воды. С. Я.

7606. Биологические исследования на водопроводной станции. Ключевая вода в качестве источника водоснабжения. Тёрёк (Biological investigations on waterworks. Supplied by spring water. Török Piroska), Acta biol. Acad. sci. hung., 1954, **5**, № 1—2, 7—54 (англ.; резюме русс.)

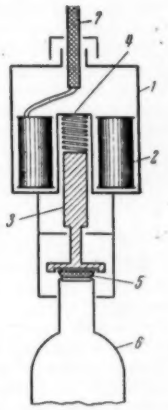
7607. Обзор последних исследований о влиянии хранения проб нехлорированной питьевой воды на количественный учет в ней *Coli-aerogenes* и *Bacterium coli*. Томас (A review of recent investigations on the effect of storage on the *Coli-aerogenes* and *Bacterium coli* counts of samples on non-chlorinated water supplies. Thomas S. B.), Lab. Practice, 1954, **3**, № 8, 331—333 (англ.)

7608. Скоростное осветление воды. Орелли (Décantation instantanée des eaux. Orelli D.), Inds agric. et aliment., 1954, **71**, № 7—8, 635—637 (франц.)

Для удаления из воды, используемой в пром-сти, основной массы грубодисперсных примесей применен гидроциклон (Г), аналогичный используемым в газоочистке. Г представляет собой цилиндрич. сосуд с конич. дном. Осветляемая вода подводится тангенциально в нижнюю часть цилиндра Г, создавая вращательное движение воды в Г. Грубодисперсные примеси отбрасываются центробежной силой к периферии Г и опускаются по стенкам конич. дна к выпуску, расположенному в нижней части Г. Осветленная вода поднимается вверх через отверстие в диафрагме, отделяющей верхнюю зону цилиндрич. части Г от нижней. Г диам. 0,7 *м* и высотой 3 *м* осветляет 100 *м*³/*час* воды. Потеря напора в Г 0,5—1 *кг*/*см*²; вместе с грубодисперсными примесями сбрасывается от 2 до 10% воды. Степень осветления воды в Г достаточна для нормальной работы напорных фильтров. В. К.

7609. Электробатометр для отбора проб воды. Селлерио (Apparecchio elettrico per prelevamento di campioni d'acqua. Sellerio Ugo), Rend. Ist. Super. sanità, 1954, **17**, № 8, 692—694 (итал.)

Аппарат состоит (см. рис.) из герметизированной камеры *1* с соленоидом *2*, сердечник *3* которого нагружен сверху пружиной *4*, а снизу оканчивается резиновой пробкой *5*. Камера укрепляется на горловине сосуда *6* для отбора проб воды и вместе с ним подвешивается на бронированном проводе. Прибор работает на токе 3 *а* при напряжении 90 *в*. О. Л.



7610. Временные суспензионные сепараторы для осветления воды. Быкадоров Л. Ф., Тр. Ростовск. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1953, № 17, 219—226

В пунктах ж.-д. водоснабжения с большой конц-ней в исходной воде грубодисперсных примесей (>2000 *мг*/*л*) предлагается использовать в качестве временных установок для осветления воды ж.-д. цистерны, переоборудованные в напорные осветлители. Опыты, проведенные на модели (1/4 натуральной величины), показали, что конц-ню грубодисперсных примесей можно снизить до 120—200 *мг*/*л*, применяя соответствующие дозировки коагулятора (сернокислый алюминий) и поддерживая скорость восходящего потока воды порядка 0,7—1,0 *мм*/*сек*. Такая скорость обеспечивает часовую производительность одного осветлителя ~ 50—70 *м*³/*час*. Н. С.

7611. Эксплуатация осветлителей с дырчатым дном. Шахов А., Жил.-коммун. х-во, 1954, № 8, 18—20

Освещается опыт эксплуатации осветлителей с дырчатым дном на некоторых коммунальных водопроводах Украины. Н. С.

7612. Опыты по осветлению воды. Нагами, Кавацу, Харада ((除濁に關する2=3の實驗について. 永見子之吉, 川津嘉美, 原田榮三), 化學工學), Kagaku kogaku, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 2, 89—91 (япон.)

7613. Верхняя промывка скорых фильтров на Горьковском водопроводе. Егоршин П., Жил.-коммун. х-во, 1955, № 2, 12—15

Описывается положительный опыт применения верхней промывки скорых фильтров, благодаря которой повышается продолжительность полезной работы фильтров, улучшается качество осветленной воды, снижается расход воды на собственные нужды. [Н. С.

7614. Фторидирование питьевой воды для предупреждения кариеса зубов. Борсма, Рёдер (La fluoration des eaux d'alimentation pour combattre la carie dentaire. Boorsma H. J., Röder J. G. L.), Techn. sanit. et municip., 1954, 49, № 11, 187—193 (франц.)

Статистика показывает, что число заболеваний кариесом зубов у детей в возрасте 12—14 лет, употребляющих для питья воду, содержащую F^- в конц-ии 1,4 *мг/л*, в ~2 раза меньше, чем у детей того же возраста, употребляющих питьевую воду с конц-ией F^- <0,5 *мг/л* (350 случаев на 100 детей против 750). Дано описание установки для дозирования NaF в питьевую воду и приведены данные по ее эксплуатации на водопроводе г. Тиль (Франция). В. К.

7615. Подготовка питательной воды для паровых котлов. Шуман (Kesselspeisewasserpflege. Schumann E.), Techn. Mitt., 1954, 47, № 12, 552—558 (нем.)

Обзор существующих способов подготовки питательной воды для паровых котлов среднего и высокого давления. Н. С.

7616. Деаэрация питательной воды на ТЭС. Рябинкин В. А., Липранди Е. К., Гидролизная пром-сть СССР, 1954, № 4, 20—21

На заводской электростанции термич. деаэрация воды не давала необходимого эффекта вследствие имевшихся неполадок в работе деаэратора. Их устранение и соблюдение основных условий эксплуатации позволили снизить остаточную конц-ию O_2 в деаэрированной воде до 0,04—0,05 *мг/л*. Н. С.

7617. Удаление кремневой кислоты из котловой воды. Применение основного карбоната магния. Акахане (ボイラー水の珪酸除去.第1報.塩基性炭酸マグネシウムによる脱珪. 赤羽政亮), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 10, 746—748 (япон.)

Опыты по удалению Si основным карбонатом Mg при 30, 100, 195° дали следующие результаты: при 30° степень удаления сильно зависит от величины pH; при pH 10,2—10,4 карбонат Mg удаляет Si лучше, чем другие, применяемые для этой цели реагенты; при 100° влияние pH сказывается в меньшей степени. Почти полное удаление Si достигается при соотношении MgO/SiO_2= =1,2—2, при pH 10—11. В случае применения $Al(OH)_3$ и $Zn(OH)_2$ степень удаления Si снижается при повышении pH>9. При 195° pH влияет очень слабо. В этих условиях хорошие результаты удаления Si наблюдаются при соотношении MgO/SiO_2~1,2 (pH 10—11). Соли Mg, содержащиеся в воде, оказывают тот же эффект, что и добавляемый карбонат Mg. И. Л.

7618. Использование радиоактивных изотопов при исследовании уноса солей паром.— (Utilizarea izotopilor radioactivi la studiul antrenării sărurilor prin abur.—), Energ. si hidrotehn., 1955, 3, № 3, 136—139 (рум.)

7619. Об избирательном выносе веществ паром из котельного агрегата при высоких давлениях. Катковская К. Я., Тр. Моск. энергетич. ин-та, 1953, № 1 , 135—151

Изучалось явление избирательного выноса в-в паром из котельного агрегата при высоких давлениях. Эксперим. исследование проводилось на полупромышленном котле в широком диапазоне давлений (110—195 *ат*). Установлено, что при работе котла на высоком давлении происходит избирательный вынос в-в паром, причиной которого является их растворимость в паре. Растворимость в паре кремнекислоты с ростом давления резко возрастает: при 110 *ат* конц-ия растворенной в паре кремнекислоты составляет~0,9% от конц-ии ее в котловой воде, при 185 *ат* она возрастает до 5,8 %. Опыты показали, что конц-ия растворенной в паре кремнекислоты пропорциональна конц-ии ее в котловой воде (в исследованной области конц-ий до 55 *мг/л*). Исследование растворимости в паре NaCl показало, что конц-ия его в паре также зависит от давления и может достигать заметных величин при p>160 *ат*; с ростом конц-ии NaCl в котловой воде конц-ия его в паре увеличивается (область исследованных конц-ий 200—75 000 *мг/л*). Конц-ия растворенного в паре Na_2SO_4 примерно в 14 раз меньше, чем конц-ия NaCl при том же давлении и может заметно сказываться на величине общего солесодержания пара при давл. >190 *ат*. Н. С.

7620. Вспенивание котловой воды. Татаринов Б. П., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, 25, 67—79

Проводилось изучение условий пенообразования в эксперим. котле при зеркале испарения жидкости 6,8—134 $м^3/м^2$ *час* и тепловых напряжениях поверхности нагрева от 1860 до 37 200 *ккал/м² час*. Опыты проводились при атмосферном давлении, высота слоя пены наблюдалась визуально. Установлено, что при неизменной нагрузке котла с увеличением солесодержания котловой воды (исследованы конц-ии до 20 *г/кг*) высота пены возрастает, при этом влияние различных солей (NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3) не одинаково; наиболее сильно влияет Na_2CO_3. Влияние взвешенных в-в обнаруживается при увеличении их конц-ии до 200 *мг/кг*. Основным фактором, влияющим на высоту слоя пены, является объемная нагрузка зеркала испарения. Н. С.

7621. Вспенивание кипящих растворов двойных смесей солей калия в присутствии продуктов коррозии железа. Дуров С. А., Скориков К. Г., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, 25, 79—86

В лабор. условиях проводилось эксперим. исследование вспениваемости р-ров двойных смесей солей калия и натрия (хлоридов, сульфатов, карбонатов) и их гидроокисей в конц-иях 40—120 *мг-экв/л* в присутствии продуктов коррозии железа. Для оценки вспениваемости р-ров использовался метод пенистого переброса. Опыты показали, что характер воздействия ионов Na^+ и K^+ в отношении вспениваемости р-ров одинаков. Н. С.

7622. Кислотная промывка котла. Скляровский Я. З., Энергетик, 1955, № 1, 11—12

Для кислотной промывки некоторых поверхностей нагрева котла (пароохладитель, водоперепускные трубы) 5—7%-ной ингибированной соляной к-той была применена схема, в которой отсутствовал насос. Непрерывная циркуляция р-ра к-ты осуществлялась за счет подачи сжатого воздуха в подъемную трубу промывочного контура. Воздух (давл. 3—4 *ат*) подводился через спец. смеситель, установленный в нижней части подъемной трубы. Кислото-воздушная смесь поднималась в верхний открытый бак, затем р-р к-ты перепускался в другой бак и оттуда поступал к промываемому объекту, расположенному приблизительно на 3—4 *м* ниже бака. Для контроля циркуляции р-ра в контур были вставлены стеклянные трубки. После спуска к-ты проводилась промывка водой, 5%-ным р-ром Na_3PO_4 и снова водой. Н. С.

7623. Химическое удаление накипи в промышленности. Хесс (Die chemische Entkalkung in der Industrie. Hess W.), Technica, 1955, 4, № 2, 77—81 (нем.)

Хим. реагенты для удаления накипи из котлов, нагревателей, оросительных конденсаторов, трубопроводов и других аппаратов следует выбирать в каждом отдельном случае в зависимости от состава накипи. Обычно накипь предварительно обрабатывают щелочью для перевода ее в растворимое в к-тах состояние, промывают водой, наполовину наполняют аппарат ингибированной к-той (обычно соляной), производят циркуляцию к-ты

при тщательном контроле ее состава для определения окончания растворения накипи, сливают к-ту, промывают аппарат водой и нейтрализуют остатки к-ты щелочью, причем происходит пассивирование чистого металла. Г. Р.

7624. Потребности в питательной воде модернизированных котлов. Гел (Korszerűsített kazánok tápvizigényei. Gehl Ferenc), Magyar energiagazd., 1955, 8, № 1, 5—10 (венг.)

7625. Охлаждение воды на коксохимических заводах. Герцикова Г. А., Сообщения Гипрококса, 1954, № 12, 53—66

Произведено сравнение работы градирен с естественной тягой и с подачей воздуха вентилятором. Рекомендовано: оборотную воду для охлаждения конечных газовых холодильников и оросительных холодильников поглотительного масла охлаждать до 24° в градирнях, снабженных вентилятором; оборотную воду для конденсаторов бензольного и ректификационного отделений, а также для газовых компрессоров охлаждать до 26°, выбирая для этого тип градирен в зависимости от местных условий на основании технико-экономич. анализа. Т-ра горячей воды, поступающей на градирни, должна быть не выше 45°. Даны указания по устранению рециркуляции влажного воздуха, устройству разбрызгивающих приспособлений и уменьшению расхода электроэнергии. В. Ж.

7626. Дегазатор для очистки воды от углекислоты. Бондарев Н. Д., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1953, № 2, 160—163

Описана конструкция дегазационной установки производительностью 2000—2500 *м*³/*час* для удаления из воды CO_2. Установка состоит из экспанзера для отбора CO_2 на промышленные цели и дегазатора для окончательной очистки воды от CO_2. Дегазатор представляет собой деревянную башню, внутри которой располагаются разбрызгивающие розетки и деревянная насадка. Вентилятор, установленный на кровле, засасывает воздух через воздухозаборные окна, находящиеся ниже насадки; таким образом осуществляется противоточное движение воздуха и воды и работа аппарата под вакуумом. Воздух и CO_2 сбрасываются через диффузор в атмосферу. Нагрузка на 1 *м*² площади дегазатора составляет ~ 50 *м*³ воды в час. На 1 *м*³ воды затрачивается 50 *м*³ воздуха и примерно 0,017—0,02 *кв* электроэнергии. Конц-ия CO_2 снижается с 1400—3500 до 10—20 *мг/л*. Н. С.

7627. Определение БПК воды путем насыщения ее чистым кислородом. Филь (Bestimmung der Sauerstoffzehrung und des BSB unter Anwendung von gelöstem Sauerstoff. Viehl K.), Gesundh.-Ingr., 1953, 74, № 7/8, 123—125 (нем.)

Были проведены параллельные опыты по определению БПК различных вод (речной, сточных вод (СВ) после биохимич. и механич. очистки, СВ бумажной, текстильной и картонной ф-к, СВ дрожжевого з-да и неотстоенных СВ) методом насыщения взятых проб воздухом после предварительного разбавления и методом насыщения их чистым O_2 без разбавления. Оба метода показали практически одни и те же результаты. В. Л.

7628. Использование сточных вод в Софии. Койчев (Използуване на софийските канални води. Койчев М.), Техника (София), 1955, 4, № 2, 4—7 (болг.)

7629. Развитие проблемы очистки сточных вод в Польше. Килишек (Zarys rołwoju zagadnienia oczyszczania ścieków w Polsce. Kiziszek Ryszard), Gaz, woda, techn. sanit., 1954, 28, № 7, 204—206 (польск.)

7630. История Цинцинати. Бергер (The Cincinnati story. Burger A. A.), Wastes Engng, 1954, 25, № 10, 481—485, 512—513 (англ.)

Описание строительства и эксплуатации районной станции совместной очистки бытовых и промышленных сточных вод (СВ) с использованием в качестве накопителя участка водотока. На станции предусматривается: отстаивание СВ, их коагуляция, обезвоживание осадка, использование охлаждающих вод насосных станций для подогрева осадка и энергетич. использование газа, выделяемого из осадков. Л. М.

7631. Первичная очистка городских сточных вод. Отле (Le traitement primaire des eaux usées urbaines. Hottlet Louis), Techn. eau, 1953, 7, № 82, 31—37 (франц.)

Описаны процессы механич. очистки бытовых сточных вод и переработка получающегося ила. К. Г.

7632. Башенные скоростные биофильтры Шульца. Новак (Schulzovy věžové rychlofiltry. Novák Gustav), Vodní hospodářstvi, 1955, 5, № 1—2, 59—62 (чеш.)

Описаны опыты биохимич. очистки бытовых сточных вод на башенном скоростном биофильтре Шульца (БШ), проводившиеся в течение 18 месяцев. Диаметр БШ 1 *м*, высота 8 *м*, площадь поперечного сечения 0,785 *м*², объем 6 *м*³. БШ разделен деревянными решетками на 4 вертикальные секции и снабжен приспособлением для естественной и искусств. аэрации. В качестве насадки применен обыкновенный шлак. Установлено, что БШ может работать со значительно большей нагрузкой, чем применяемые до настоящего времени скоростные биофильтры. Снижение БПК при нагрузке 3500 *г/м*³ в сутки составляло 90%, что превышает в 4—5 раз нагрузку скоростных биофильтров. Отношение диаметра БШ к высоте должно быть $\geq 1:8$. М. Г.

7633. Причины и устранение пенообразования, вызываемого детергентами. Мартин (Cause and control of detergent frothing — a review. Martin Benn), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 11, 1413, 1418 (англ.)

На очистных сооружениях г. Сан-Франциско пенообразование отмечалось еще задолго до широкого распространения применения детергентов. Появление пены наблюдалось при низких конц-иях грубодисперсных примесей (ГДП) и она убывала с увеличением их конц-ии в сточных водах (СВ). Пенообразование было более интенсивным в периоды пуска сооружений после их остановки или при небольшой скорости протока СВ. Причиной пенообразования являлось наличие поверхностноактивных в-в, образующихся в результате биохимич. разложения органич. примесей под действием энзимов и бактерий. Искусств. введение в СВ двух станций заведомо высоких конц-ий детергентов не вызывало пенообразования, что говорит об отсутствии прямой связи этого явления с наличием детергентов в воде. Как в присутствии детергентов, так и естественно образующихся поверхностноактивных в-в снижение пенообразования объясняется сорбцией их ГДП. Поэтому для борьбы с пенообразованием рекомендуется применение рециркуляции ГДП в очистных сооружениях. С. К.

7634. Вирусы, гормоны, стимуляторы роста и антибиотики в сточных водах. Демолль (Viren, Hormone, Wuchsstoffe und Antibiotica im Abwasser. Demoll Reinhard), Gas- und Wasserfach, 1954, 95, № 4, 97—100 (нем.)

7635. Обработка сточных вод гексахлорциклопентадиеном. Кол (Treatment of sewage with hexachlorocyclopentadiene. Cole Everett J.), Appl. Microbiol., 1954, 2, № 4, 198—199 (англ.)

Добавка к очищ. сточным водам гексахлорциклопентадиена (Р-162) в конц-ии 5—10 *мг/л* снижала общее число бактерий на 90% (за 2 часа), содержание Coli-форм и *Salmonella typhosa* на 90% (за 1 час). Cl_2 в тех же конц-

ниях (за 2 часа) снижал общее число бактерий на 45%, содержание Coli-форм и *S. typhosa* на 50%. З. К.

7636. Получение удобрений на станциях очистки городских сточных вод. Скорашевский (Komunalne oczyszczalnie ścieków jako fabryki nawozów humusowych. Skoraszewski Włodzimierz), Gaz, woda, techn. sanit., 1954, **28**, № 8, 246—248 (польск.)

Рассматриваются вопросы гигиенич. значения очистки городских сточных вод и возможности получения из них удобрений. S. A. Sommer

7637. Очистка промышленных сточных вод. Пёнингер (Abwassertechnische Betrachtungen zur Reinigung gewerblicher und industrieller Adwässer. Pöninger Rudolf), Oesterr. Wasserwirtsch., 1954, **6**, № 11, 276—280 (нем.)

Приведены общие соображения по вопросам проектирования канализационной сети и очистных сооружений. Суточное осреднение кол-ва и качества сточных вод и рассредоточенный выпуск их в водоем являются первой непременной мерой их обезвреживания до выявления радикальных способов очистки. С. К.

7638. Обработка сточных вод трубного завода. Ван Вориз (Pipe mill waste water treatment. Van Voorhis M. G.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 5, 242—244 (англ.)

Описание станции очистки сточных вод з-да, выпускающего тюбинги и трубы для нефтяной пром-сти. Станция включает отстойники типа Дорра, первичные отстойники для удаления масел и осадка и вторичные отстойники для удаления осадка. Осадок накапливается на иловых площадках. Л. М.

7639. Оценка методов удаления карбонатов из цианистых электролитов. Моджеска (Evaluation of carbonate removal methods. Modjeska R. Scott), Plating, 1953, **40**, № 10, 1111—1114 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 43626

7640. Окисление фенолов на шлаковом фильтре. Чипка (Odburani fenolov na struske. Cipka), Voda, 1953, **33**, № 11, 312 (чеш.)

Описаны результаты проведенных в полузаводских масштабах опытов по окислению фенолов, содержащихся в лютерной воде (получающейся при перегонке сырого древесного спирта), путем фильтрования ее через слой доменного шлака. Объем шлака составлял 6 $м^3$. На шлак предварительно подавалась бытовая сточная вода (БСВ): в течение первых 5 дней ежедневно по 40 *л* БСВ через каждые 4 часа; в течение следующих 6 дней смесь из 30 *л* БСВ и 10 *л* лютерной воды также через 4 часа; в течение следующих 5 дней каждые 6 часов подавалась смесь из 20 *л* БСВ и 20 *л* лютерной воды. Наконец подавалась только лютерная вода 2—3 раза в день по 20, 40 и 60 *л* в каждые последующие 2 дня. Опыты продолжались 21 день. Было установлено, что при подаче 20 *л* лютерной воды с конц-ией фенолов 1000 *мг/л* окисление их достигало 60,6%; при подаче 40 *л* 57,1%; при подаче 60 *л* 44,3%. М. Г.

7641. Очистка сточных вод газогенераторных установок. Носек (Čištění odpadních vod od generátorových plynů. Nosek Fr.), Voda, 1953, **33**, № 6, 151—153 (чеш.)

7642. Определение концентрации фторидов в сточных водах от процессов шлифовки и травления стекла. Зимний (Die Bestimmung des Fluorids im Abwasser der Glasschleifereien und -ätzereien. Zymny Erich), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 10, 365—366 (нем., резюме англ., франц.)

Рекомендуется определение F^- с ализаринциркониевым реактивом. В конич. колбу берут 100 *мл* исследуемой воды, 5 *мл* ализаринциркониевого реактива (при т-ре 20—22°) и перемешивают. После перемешивания проба отстаивается в течение 4 час. при той же т-ре и затем сравнивается с окраской стандартных р-ров с конц-иями F^- от 0,1 до 1,4 *мг/л*. Если конц-ия F^- в сточных водах выше указанной, проводят их предварительное разбавление. С. К.

7643. Очистка сточных вод от шлифовки оптического стекла. Мак-Карти (Treatment of rouge wastes. McCarthy Joseph A.), Dowflakes, 1954, **16**, № 4, 3—4 (англ.)

Сточные воды (СВ) содержат много грубодисперсных примесей, состоящих из тертого красного кирпича, мелкого стекла, Fe и моющих средств, и имеют щел. р-цию. При длительном отстаивании СВ не осветляются и сильно загрязняют водоем, окрашивая его в розовый цвет. Рекомендуется очистка их коагуляцией $CaCl_2$ дозами 250 *мг/л*. В случае очень сильно загрязненных СВ, содержащих Fe в конц-ии до 1000 *мг/л*, рекомендуется предварительная обработка их известью (75—100 *мг/л*) и последующая коагуляция $CaCl_2$ (600 *мг/л*). При этом достигается снижение конц-ии Fe на 99% и полное обесцвечивание СВ. Л. М.

7644. Очистка сточных вод производства пенициллина. Галлагер, Киф, Мейер, Хэнлон (Pharmaceutical waste disposal. Gallagher A., Keefe L. J., Mayer S. A., Hanlon W. D.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 11, 1355—1362 (англ.)

Сточные воды (СВ) произ-ва пенициллина содержат значительные кол-ва сахаров, протеинов, солей, органич. р-рителей и к-т; их БПК 4000—13 000 *мг/л*. Очистка существенно облегчается при усреднении СВ, с обеспечением равномерного расхода. Органич. р-рители целесообразно регенерировать, применяя фракционную отгонку острым паром. Осадок с вакуумфильтров можно использовать в качестве удобрения или добавки к комбикорму. Следует стремиться к максим. снижению объема СВ, используя их в производственных системах охлаждения, включающих открытие градирни. Для присоединения СВ после очистки к городской канализации требуется доведение их pH до ~4,5. О. Л.

7645. Введение оборота воды на бумажных и картонных фабриках. Вецлер, Хас (Recirkulace odpadních vod v papírnách, brusírnách a lepenkárnách. Wetzler Josef, Haasz Vladimír), Papir a celulosa, 1954, **9**, № 11, 245—247 (чеш.)

Введение на одной из бумажных ф-к оборотного использования воды при намотке бумаги позволило снизить вдвое расход свежей воды, потребляемой при этой операции, и соответственно уменьшить вдвое сброс сточных вод. З. Б.

7646. Очистка сточных вод на вакуум-фильтре. Поглидал (Zkušenosti v čištění odpadních vod waco-filtrem. Pohlídal Antonín), Papir a celulosa, 1954, **9**, № 11, 240—242 (чеш.)

При очистке сточных вод бумажных и целлюлозных з-дов на вакуум-фильтре в результате частой автоматич. смены фильтрующего слоя, образуемого задерживаемыми волокнами, скорость фильтрования сохраняется постоянной. После ряда усовершенствований эффективность работы фильтра была повышена с 60 до 91—94%. Неполадки в работе фильтра обнаруживаются с помощью электрич. сигнализации. Возможность изменения натяжения сита с помощью противовеса делают фильтр малочувствительным к колебанию состава сточных вод. С. Я.

7647. Очистка сточных вод дрожжевого завода с помощью метановой ферментации (полузаводские опыты). Вольский (Oczyszczadnie wód ściekowych z drożdżowni przy pomocy fermentacji metanowej (Próby półtechniczne. Wolski T.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 3, 127—128 (польск.)

7648. Сточные воды клееваренных заводов. Кубелька (Odpadní vody z kliháren. Kubelka Vác-

l a v), Chem. zvesti, 1953, **7**, № 5—**6**, 317—357 (чеш.; резюме русс., нем.)

Дана сводка о расходе воды в произ-ве клея и желатины, а также приведены данные о кол-ве и составе образующихся при этом сточных вод (СВ). При очистке СВ необходимо предварительно отстаивать (возможно с одновременной коагуляцией), а затем направлять на биохим. очистку. Во избежание резких колебаний состава и р-ции стоки от отдельных операций должны подвергаться осреднению в емкостях, рассчитанных на суточный сброс СВ предприятием. М. Л.

7649. Определение скорости течения жидкостей при помощи радиоактивных индикаторов. Эрваллъ, Клингселлъ (Bestämning av flödeoch genomströmningstid med radioaktiva ämnen. Erwall Lars-G., Klingsell L.), Tekn. tidskr., 1954, 84, № 22, 505—508 (швед.)

Описано применение радиоактивных индикаторов для определения скорости течения сточных вод в очистных сооружениях. К. Г.

7650 К. Химия и технология обработки воды. Кульский Л. А. М., Изд-во М-ва коммун. х-ва РСФСР, 1954, 239 стр. с илл., 7 р. 95 к.

7651 К. Технология воды. Часть I. Суковитый (Technologie vody, I. díl. Sukovitý Augustin. Praha, SNTL, 1954, 319 str., 15,30 Kčs.) (чеш.)

7652 Д. Методы улучшения использования воды в нефтеперерабатывающей промышленности. Савохин В. Г., Автореф. дисс. канд. техн. н., ВНИИ ВОДГЕО, М., 1954

7653 П. Обработка воды (Treating water) [The Permutit Co., Ltd]. Австрал. пат. 153827, 12.11.53

Патентуется способ (и аппарат) очистки воды методами, приводящими к образованию шлама, отличающийся тем, что скорость удаления шлама пропорциональна скорости введения реагентов, которая в свою очередь пропорциональна объему воды, поступающей на очистку. К. Б.

7654 П. Обессоливание воды и водных растворов ионированием. Лаут (Entsalzung von Wässern bzw wässerigen Lösungen mittels Ionenaustauschern. Lauth Hellmuth). Пат. ГДР 7611, 26.07.54

При обессоливании воды по схеме раздельного Н-ОН-ионирования для регенерации Н-катионитных фильтров обычно применяют 10—15%-ную HCl (к-та) или разб. (<2%) H_2SO_4. В целях сокращения времени регенерации целесообразно применять H_2SO_4 повышенной концентрации, однако при этом возникает опасность появления в слое катионита отложений сернокислого кальция. Во избежание этого предлагается подавать на слой Н-катионита не исходную воду, а Na-катионированную, осуществляя процесс Na-катионирования либо в спец. Na-катионитном фильтре, либо проводить совместное Н-Na-катионирование в верхнем слое Н-катионитного фильтра. В последнем случае должен применяться принцип противоточной регенерации фильтра (подача регенерационных р-ров снизу вверх, фильтрование воды сверху вниз). Н. С.

7655 П. Способ очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности (Verfahren zur Reinigungvon Abwässern der Zellstoff-, Papier-und Pappenindustrie) [Zschimmer und Schwarz, vormals Chemnitz]. Австр. пат. 176184, 25.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 6, 1327 (нем.)]

В качестве коагуляторов и флотореагентов рекомендуются смеси сульфированных масел, преимущественно касторового, с р-рами белка, клея и продуктов его распада или кератина. С. К.

См. также: Анализ 7126, 7151—7154. Внутрикотловые процессы 8168, 8751. Коррозия 8714—8718

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

7656. Метод энергохимического использования топлива. Любошиц И. Л., Тр. Ин-та энергетики АН БССР, 1954, № 1, 161—179

Предложена схема энергохимич. использования фрезерного торфа, заключающаяся в разделении торфа на мелкую (<5 *мм*) и крупную (>5 *мм*) фракции; мелкая фракция, составляющая 80% общего кол-ва торфа, подвергается полукоксованию во взвешенном состоянии с извлечением жидких и газообразных продуктов, а крупная после сушки направляется в топки паровых котлов, где сжигается вместе с получаемым торфяным полукоксом. Особенность предложенной схемы — разделение процесса нагрева торфа при полукоксовании на 2 стадии: 1) нагрев до 200—225° методом внутреннего обогрева дымовыми газами с т-рой на входе 800° и на выходе 300°; 2) нагрев до 500° методом внешнего обогрева в теплообменнике дымовыми газами, имеющими т-ры на входе в теплообменник 900° и на выходе 800°; дымовые газы после 2-ой стадии нагрева поступают в 1-ую стадию. Для предварительной подсушки торфа используется отработанный пар турбин и дымовые газы котельного агрегата. Приведен тепловой расчет процесса полукоксования торфа по предложенной схеме и указаны ее преимущества в сравнении со схемой Чуханова и Николаева (Докл. АН СССР, 1951, **78**, № 2). В. К.

7657. Процесс карбонизации и елементарный состав топлива. Косицкий (Процес угљенисања и елементарни састав горива. Косицки Александр), Гласник Хемиског Друштва, 1953, **18**, № 1, 23—26 (серб.; резюме англ.)

Исследование соотношения L_{min}/Σ_{hu} (L_{min} — миним. кол-во воздуха, необходимое для полного сгорания топлива, Σ_{hu} — суммарное значение теплотворных способностей компонентов C, H и S) для различных сортов угля европейского и американского происхождения показывает, что это соотношение правильно изменяется с ходом процесса карбонизации. В доказательство автор, используя указанное соотношение, производит расчет для уже известных соединений, жидких и газообразных горючих: спирта, эфира, пентана, гексана, октана, ксилола, толуола, бензола, нафталина, метана, этана, пропана, бутана, бутилена, пропилена, этилена и ацетилена. А. С.

7658. Расщепление органического вещества каменных углей щелочными неводными растворами. Забавин В. И., Клейменова Л. А., Суркова В. Л., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, **5**, 48—56

Опыты по исчерпывающей экстракции в видоизмененном приборе Сокслета донецких углей марок Д, Г и ПЖ, поставленные с целью установления действительного содержания в них в-в, извлекаемых спирто-бензолом, показали, что выход спирто-бензольного экстракта из угля марки Д выше, чем при обычной экстракции, на 0,7% (6,2%), марки ПЖ — практически одинаковый (1,1—1,2%), а марки Г — почти вдвое больший (10,2 против 5,4%). Содержание водорода в экстракте угля марки Г на 1,19% выше, чем в исходном угле. Экстракт способен омыляться щел. р-ром с разделением его на кислую и нейтр. части. При последовательной обработке углей 5%-ным р-ром КОН в спирто-бензоле моноэтиловым эфиром этиленгликоля

и 5%-ным р-ром КОН в эфире этиленгликоля выход щел. экстракта (сумма нейтр. и кислой частей), составил 8,5% для угля Д, 24,1% для угля Г и 24,0% для угля ПЖ. По отношению к нейтр. части кислая часть составляет: для угля Д 88%, угля Г 37% и угля ПЖ 9%. Содержание С во всех экстрактах ниже, чем в исходном угле. Содержание водорода значительно выше в продуктах, извлекаемых р-ром КОН в спирто-бензоле, по сравнению с продуктами, экстрагируемыми другими р-рителями. Более метаморфизованные угли, начиная с марки К, инертны к обработке щел. р-рами. «Остаточный» уголь блестящего бурого угля расщепляется при нагревании с р-ром КОН в эфире этиленгликоля на 35%, образуя типичные гуминовые к-ты и смолистые в-ва. Авторы считают возможным использовать выход спирто-бензольного экстракта, гуминоподобных к-т и нейтр. в-в в качестве классификационного параметра углей, а также при геолого-разведочных работах.
Б. Э.

7659. Природа каменноугольного пека. Франк (Die wahre Natur des Steinkohlenteerpechs. Franck H.), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 1/2, 12—20 (нем.)

Разгонкой каменноугольного пека (КП) на дистилляционной колонне диам. 50 *мм* с числом тарелок — 18 и флегмовым числом — 15, под вакуумом выделены следующие фракции: фенантрен-антрацен-карбазоловая, флуорантеновая, пиреновая, бензофлуреновая, хризеновая, бензофлуорантеновая, бензопиреновая и пиценовая. Кривая т-р затвердевания для этих фракций имеет максимумы (для хризеновой и пиценовой фракций ≈150°) и минимумы (для остальных фракций ≈50—80°). При экстрагировании КП бензолом 80% его было переведено в р-р. После подсушки экстракта, освобожденного отгонкой от C_6H_6 при 100°, средний мол. вес его составил 276, причем только 1% экстрагированного в-ва оказался нерастворимым в C_6H_6. Последовательным экстрагированием из КП выделено декалином 46% в-ва пека ксилолом 20%, пиридином 23%. Средний мол. вес, т-ра плавления, т-ра излома, содержание С, Н, N и S в процентах КП и полученных экстрактов соответственно: КП—; 68,5; 38; 92,1; 4,5; 1,3; 0,8; из декалина 240; 15;—6; 92,5; 5,1; 1,1; 0,8; из ксилола 280, 70; 43,5; 91,9; 4,7; 1,2; 0,7; из пиридина 360; 240; —;90,4; 4,1; 1,5; 0,6. Нерастворимый в пиридине остаток составил 11%, его состав: С — 92,3%, Н — 0,3%, N — 0,8%, S — 1,0%. КП на 90% состоит из ароматич. соединений с 3—7 кольцами и с мол. весом от 170 до 380. Сопоставление т-ры плавления выделенных компонентов КП и их смесей показывает, что он является твердым р-ром химически близких соединений. Дается оценка значения и применения КП. В 1953 г. в ГФР было получено 832 700 *т* КП, из них 300 000 *т* использовано для дорожных битумов.
В. М.

7660. Физико-химические свойства торфяного пека и возможности использования последнего для изготовления гидроизоляционных материалов. Раковский В. Е., Ривкина Х. И., Бенюшевич С. И., Кононцева Т. Д., Тр. Моск. торф. ин-та, 1953, № 2, 149—159

Гидроизоляционный материал «Борулин» изготовляется из асбестового волокна № 6 и нефтяного битума № 4 в соотношении 1 : 1; смесь из этих компонентов прокатывается в ленты заданных размеров. Исследовалась возможность замены нефтяного битума торфяным пеком (ТП) из дегтя верхового торфа, уступающего первому по физ. свойствам. Однако последние могут быть улучшены путем термич. обработки ТП, что существенно изменяет его групповой хим. состав. Из термич. обработанного и необработанного ТП готовились композиции в смеси с торфяным нейтр. маслом и зеленым маслом; введение р-рителя способствует лучшему смачиванию асбестового волокна. Образцы типа «Борулин», состоявшие из 50% асбеста и 50% композиций ТП различного состава, получались путем нагревания композиций до 60—70°, добавления к ним асбестового волокна, после чего смесь прессовалась под давл. 50 *кг/см²*. Для получения гидроизоляции, обладающей наряду с хорошими механич. свойствами также положительными показателями по гибкости, изготовлялась многослойная гидроизоляция. На листки газетной бумаги наносился с обеих сторон слой композиции, вяжущего из 90% ТП и 10% зеленого масла, нагретой до 60—70°; листки складывались и спрессовывались в закрытой матрице, а затем пересыпались песком, благодаря чему полученные пластинки оказывались термостойкими. Лучшие показатели по влагоемкости получены для пластинок, спрессованных под давл. 95 *кг/см²*. Оптимальный состав многослойной гидроизоляции: бумаги 10%, песка 48%, вяжущего 42% характеризуется нормальными сопротивлением изгибу, влагоемкостью и проч. Многослойная изоляция позволяет заменить нефтяной битум композициями торфяного пека, расходовать на 8% меньше вяжущего и заменить бо́льшую часть асбеста строительным песком.
М. Н.

7661. Повышение эффективности работы бензольных колонн и нормализация процесса отгонки сырого бензола из поглотительного масла. Финкель М. Я., Сообщ. Гипрококса, 1954, № 12, 67—70

В результате анализа работы двух з-дов в течение года установлено, что значительные потери бензольных углеводородов (БУ) с обратным коксовым газом (доходящие до 2 *г/м³* газа и выше) объясняются широким колебанием содержания БУ в поглотительном масле после колонн (0,10—0,74% для солярового и 0,20—1,1% для каменноугольного масла). Последнее вызывается неустойчивостью режима работы отгонных колонн. При устойчивом расходе пара порядка 80 *кг* на 1 *м³* солярового масла и температурном режиме: 125—128° — т-ра солярового масла до колонны и 96—97° — т-ра паров после дефлегматора, содержание БУ в масле после колонны составляло 0,22—0,24% и степень извлечения сырого бензола из масла 84,3—86,7%. Степень обезбензоливания при прежнем непостоянном режиме была, как правило, ниже 80%.
А. Е.

7662. Изучение температурных условий в коксовой печи. Миллард (A study of temperature conditions in a coke oven. Millard D. J.), J. Inst. Fuel, 1955, **28**, № 174, 345—351 (англ.)

Описан случай практич. применения нового метода определения тепла р-ции при коксовании угля. Метод основан на сравнении кривых подъема т-ры пирога за период коксования, замеренных термопарами в отдельных точках, с кривыми подъема т-ры, полученными решением дифференциального ур-ния теплового потока, принимая тепло р-ции равным нулю. Дифференциальное ур-ние интегрировалось методом подобия с электрич. схемой, основанной на сопротивлениях, по значению равных теплопроводности угля. Практич. кривые подъема т-ры в пироге получены замером термопарами в опытной коксовой печи. Сравнение расчетных и опытных кривых распределения т-р дает представление о величине и знаке теплового эффекта р-ции. Затем путем подбора соответствующей величины теплового эффекта и подстановки ее в дифференциальное ур-ние добиваются повторным решением его полной сходимости расчетных кривых с опытными.
М. З.

7663. О нейтральных кислородных соединениях средних фракций дегтей прибалтийских сланцев. Ланин В. А., Пронина М. В., Мурзаева А. И., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1954, **3**, 95—108

Исследованы О-соединения нейтр. фракций генераторной смолы прибалтийского сланца, выкипающих при 225—300°. О-, S- и N-соединения отделялись от углеводородной части хроматографич. адсорбцией на силикагеле, после чего обрабатывались семикарбазидом. Авторами разработан и применен для исследуемых фракций способ выделения кетонов из сложных смесей через семикарбазоны с помощью адсорбции. Выделено 2,5% (от исходной фракции) кетонов, представляющих собой смесь гидроароматич. кетонов предельного и непредельного характера с числом атомов С от 9 до 12,2% сложных эфиров фенолов и 4% спиртов, а также других О-соединений. Установлено, что смолообразующим началом нейтр. фракций являются О-, S- и N-соединения, причем образующиеся смолы весьма нестойки: после второй перегонки они легко полимеризуются, уменьшаясь количественно почти в 2 раза. В. З.

7664. Исследование конденсированных ароматических углеводородов сланцевого крекинг-керосина. Зонова З. Т., Докл. АН СССР, 1953, 92, № 1, 65—68

Керосин получен из нейтр. средней фракции дегтя прибалтийских сланцев крекингом при 450° на алюмосиликатном катализаторе; и. ч. керосина 9,24; сульфирующихся 68 об. %. Адсорбцией на силикагеле АСМ с активностью 10—13 из 1440 *г* керосина выделены парафины и нафтены в кол-ве 27,3%, 3 фракции ароматич. углеводородов — всего 27,2% и фракция ароматич. полициклич. углеводородов в кол-ве 38,7% с n_D^{20} 1,6000; d_4^{20} 1,0227; С 90,76%; Н 8,15%; S + O — 1,73%; пределы кипения 97—163,5°/9 *мм* рт. ст. и 205—425°/760 *мм* рт. ст. Состав последней фракции изучался путем разгонки при 2—9 *мм.* рт.ст. на узкие фракции, определения т-ры плавления пикратов, физ.-хим. констант и элементарного состава выделенных из пикратов углеводородов. Сернистые соединения предварительно удалялись нагреванием фракции в течение 30 мин. на водяной бане с р-ром H_2O_2 в ледяной CH_3COOH. Идентифицированы: нафталин и метильные производные его: α- и β-метил-; 1,6-; 1,7-; 1,8- и 2,3-диметил-, 1,3,6-; 1,3,7- и 2,3,6-триметил- и 2,3,6,7-тетраметилнафталины. Основную массу высококипящих фракций (т. кип. 322—425°) представляют три- и тетрациклические углеводороды с примесью S- и О-соединений. И. Б.

7665. Исследование химического состава углеводородной части средней фракции дегтя прибалтийских сланцев. Ланин В. А., Пронина М. В., Карпаева А. В., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, 5, 127—143

С целью разделения средней нейтр. фракции генераторного сланцевого дегтя, выкипающей при 225—300°, по классам углеводородов, она подвергалась многократному фильтрованию через силикагель, причем было установлено, что заметной полимеризации продукта в этом случае не наблюдается. В результате разделения получены фракции (в %): предельных углеводородов 19,0; предельных углеводородов с примесью непредельных 2,5; непредельных углеводородов 29,9; ароматич. углеводородов 43,7; кислородных соединений 3,3 и промежуточная фракция 1,1. S-соединения сконцентрировались, в основном, во фракции ароматич. углеводородов. Из предельных углеводородов с помощью мочевины выделено 30% *n*-парафинов (5% от исходной фракции) с 12—18 атомами С в молекуле. После удаления *n*-парафинов остаток фракции предельных углеводородов подвергался дегидрогенизационному катализу по Зелинскому и разгонялся в вакууме на 17 узких фракций. Анализом, включающим исследование методом комбинированного рассеяния света, установлено отсутствие шестичленных нафтенов и показано, что нафтеновые углеводороды фракции являются пятичленными циклами с нормальными боковыми цепями. Выделенные мочевиной из фракции непредельных углеводородов 5% соединений нормального строения состояли из циклич. углеводородов с двойной связью в боковой цепи. Анализ 35 узких фракций, на которые была разогнана фракция непредельных углеводородов после обработки ее мочевиной, показал, что непредельные углеводороды средней фракции дегтя имеют циклич. характер. Фракция ароматич. углеводородов подвергалась селективному гидрированию, после чего обрабатывалась пикриновой к-той, а затем перекисью водорода и, наконец, разгонялась на узкие фракции. Установлено, что главная часть ароматич. углеводородов состоит из моноциклич. углеводородов с небольшим содержанием конденсированных циклов. Среди последних обнаружены: нафталин, аценафтен, α- и β-метилнафталины, диметилнафталины. Б. Э.

7666. Кинетика газификации углерода. Взаимодействие водорода с древесным углем при 800—900°. Зилке, Горин (Kinetics of carbon gasification. Interaction of hydrogen with low temperature char at 1500 to 1700° F. Zielke C. W., Gorin Everett), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 4, 820—825 (англ.)

Исследовалась скорость R образования CH_4 при взаимодействии чистого H_2 (I) с мелконизмельченным (65—100 меш) древесным углем (II) при 800, 850 и 900° и давлениях (π) 1,5, 6,1, 7,5, 15,1 и 29,9 *ата*. Методика эксперимента и способ обработки данных был тот же, что в предыдущих аналогичных опытах авторов с добавкой пара к I. Навеска II ~ 400 *г* в реакторе диам. 38 *мм* предварительно обрабатывалась в течение 1 часа при т-ре р-ции в кипящем слое чистым N_2 со скоростью 130 *мм/сек* и затем газифицировалась I с той же скоростью; напр., при 850° и 29,9 *ата* подача I была 2,5 *г-моля* в 1 мин. Выходящий газ анализировался на CH_4, CO, CO_2 и I инфракрасным спектральным анализом. Первые 5 мин. обнаруживалось наличие ~0,1% CO, а затем из углеродсодержащих газов присутствовал только CH_4. R, выраженная относительной величиной «выгорания» углерода, дана в зависимости от π на графиках с логарифмич. шкалой и образует совершенно прямые линии, так что может быть выражена эмпирич. ур-нием $R = D\pi^m$, где D и m — постоянные, зависящие только от т-ры и степени «выгорания» углерода; причем $1 < m < 2$ и определяет порядок р-ции. Приведено сравнение данных опытов с опытами Дента на полукоксе из сильнококсующихся английских углей. Такой полукокс при 900°, 50 *ата* и 70% «выгорания» углерода дает $R = 33 \times 10^{-4}$ мин$^{-1}$; II при аналогичных условиях дает $R = 83 \times 10^{-4}$ мин$^{-1}$; что объясняется меньшей зольностью II. Влияние CH_4 на р-цию было проверено на серии опытов с добавкой к I CH_4 при 850° и парц. давлении P (H_2)- 6 *ата* и P (CH_4) = 0,3; 0,58 и 0,9 *ата*. R (CH_4) падала пропорционально нарастанию P (CH_4) в дутье и полностью соответствовала ур-нию: $R(CH_4) = R[1 - K \cdot P(CH_4)/R(H_2)^2]$, где K — константа равновесия р-ции С (графит) + $2H_2$ = = CH_4. Из этого следует что CH_4 не является ингибитором р-ции. Температурный коэфф. р-ции показывает на увеличение энергии активации E с 20 *ккал/моль* при 0% «выгорания» до 50 *ккал/моль* при 60% «выгорания», при этом кривая роста E стремится к постоянному уровню при достаточно высокой процентности «выгорания». R определяется в основном скоростью хим. р-ции и отсутствие влияния диффузии на R было доказано серией опытов с тремя размерами (150—200, 100—150 и 65—100 меш) частиц II и анализом температурного коэфф. р-ции. М. З.

7667. Непрерывный способ ускоренной сухой перегонки угля. I. Никлин, Редман (Accelerated con-

tinuous carbonisation by the rochdale process. I. Nicklin T., Redman M.), Gas World, 1954, **139**, № 3631, 784—787 (англ.)

Рассмотрены используемые в газовой пром-сти Англии способы получения газа с точки зрения стоимости его произ-ва. Авторы отмечают, что увеличение производительности предприятий газовой пром-сти может быть достигнуто легче всего при применении вертикальных реторт непрерывного действия. Результаты, полученные на опытной установке, свидетельствуют о том, что на такой аппаратуре представляется возможным удвоить скорость процесса перегонки. Показана эффективность данного мероприятия в отношении снижения себестоимости и капиталовложений, а также улучшение качества кокса. А. И.

7668. Производство газа для дальнего газоснабжения путем газификации каменных углей под давлением по способу Лурги. Юст (Ferngaserzeugung durch Vergasung von Steinkohle nach dem Lurgi-Druckverfahren. Just H.), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 1, 14—20 (нем.)

В обзоре рассматриваются развитие и показатели процесса газификации каменных и бурых углей различного характера под давлением в газогенераторах системы Лурги на паро-кислородном дутье. Рассмотрены возможные методы повышения теплотворной способности газа, получаемого в этих газогенераторах, до 4600 *ккал/нм*³ и вытекающие отсюда возможные схемы сочетания дальнего газоснабжения с нуждами хим. пром-сти. А. И.

7669. О скоростях превращения твердых топлив и нефтяных остатков при деструктивной гидрогенизации. Лозовой А. В., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, **5**, 115—126

На основании многочисленных эксперим. данных по скоростям гидрирования и разложения углеводородов и восстановления фенолов, с учетом хим. строения органич. соединений, составляющих топливо, и их агрегатного состояния, выводятся закономерности (качеств. характера) изменения скоростей деструктивной гидрогенизации различных видов горючих ископаемых. По убыванию скорости превращения для горючих ископаемых предложен ряд: органич. в-во горючих сланцев > нефти > первичные смолы > коксовые смолы > угли. Для нефтей: парафиновые > нафтенового основания > ароматич. Для продуктов, полученных из одной и той же нефти: мазут > крекинг-мазут > остатки пиролиза нефти; газойль > крекинг-газойль > дистиллаты пиролиза нефти. Для твердых топлив: сапропелитовые > сапропелитово-гумусовые > гумусово-сапропелитовые > гумусовые. Для гумусовых топлив в зависимости от степени обуглероживания: торф > молодые бурые угли > старые бурые угли > каменные угли > антрациты. Для каменных углей: длиннопламенные > газовые > паровично-жирные > коксовые > тощие. Для петрографич. ингредиентов каменных углей: смоляные включения > витрен ≈ кларен > дюрен > фюзен. Для продуктов термич. обработки твердых топлив: первичные смолы > коксовые смолы; первичные смолы сапропелитовых топлив > сапропелитово-гумусовых > гумусово-сапропелитовых > гумусовых. Б. Э.

7670. Состав гидрогенизата бурого угля. 1-е сообщение. Рунге, Фрейтаг, Кольбе (Inhaltsstoffe der hydrierten Braunkohle, I. Mitteil. Runge Franz, Freytag Johannes, Kolbe Joachim), Chem. Ber., 1954, **87**, № 6, 873—881 (нем.)

Проводилась идентификация оснований (I) и фенолов (II), выделенных из масла и шлама жидкофазной гидрогенизации угля, I извлечены из масла с выходом ~2% р-ром H_2SO_4 после предварительного удаления II р-ром NaOH. После осветления, промывания бзл. и эф., разложения сульфатов, извлечения I разгонки последних на колонке, отдельные широкие фракции были разделены на 1—2° фракции, а из эфирного р-ра последних осаждались пикраты, т-ры плавления которых сопоставлялись с т-рами плавления синтетич. в-в. Окислением р-ром $KMnO_4$ по УФ-спектрам и пр. идентифицированы следующие соединения: во фракции 109—110° пиридин; во фракции 128—130° 2-метил-; во фракции 140—145° 3-метил-, 4-метил- и 2,6-диметил-; во фракции 158—160° 2,3-диметил-, 2,4-диметил- и 2-метил-, 6-этил-; во фракции 155—157° 2,5-диметил-; во фракции 165—167° 3- и 4-этил-; во фракции 167—169° 3,5-диметил-; во фракции 170—171° 2,4,6-триметил-; во фракции 182—183° 2,4,5-триметил-; во фракции 199—200° 4-метил-3-этилпиридины. Из фракции 103°/7 *мм* выделен 5,6,7,8-тетрагидрохинолин. Из фракций 106—108, 108—112 и 112—114°/7 *мм* выделены хинолин, изохинолин и 2-метилхинолин. II извлечены 12%-ным р-ром NaOH из отогнанного от минер. остатка шлама и разогнаны на узкие фракции в пределах 180—370°. Выход 9%. Идентификация II производилась путем получения арилоксиуксусных к-т (III) и определения т-ры плавления их, окисления и пр. Получение 1 : 2 *г* фракции, 2 *г* NaOH и 2 *г* хлоруксусной к-ты нагревают 3 часа при 140°, к-ту извлекают эф. и перекристаллизовывают из бнз. (100—120°). Идентифицированы II: во фракциях 184—188 и 188—190° фенол и *о*-крезол; во фракции 200—203° *п*-крезол и *м*-крезол. Во фракции 210—212° — 2,4-диметилфенол, 2,5-диметилфенол, 3,4- и 3,5-диметилфенолы и *п*-этилфенол. Во фракции 232—234° найден 3,5-диалкилфенол. Из фракции 251—257° получена III с т. пл. 142—148°, а из III метилинданол с т. кип. 245°. Из фракции 258—263° получена III с т. пл. 155—157° и из нее инданол-5 (5-оксигидринден) (т. пл. 53—54°). Из фракции 261—265° получена III с т. пл. 162—164° и из нее метилинданол с т. кип. 258—260°/745 *мм*. Из высококипящих фракций выделить индивидуальные II не удалось. II с т. кип. выше 300° представляли оксипроизводные ряда дифенилметана, а при гидрировании под давлением и дегидрировании их получен флюорен. Оксипроизводные нафталина отсутствовали. И. Б.

7671. Методика определения насыпного веса кусковых материалов (кокса) с учетом незаполненного пространства у стен сосуда. Сысков К. И., Саденко К. М., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1954, **3**, 78—85

Сущность исследования сводится к выяснению характера непостоянства значения насыпного веса для сосудов различных объема и формы, в зависимости от размера кусков кокса. Определялись расстояние от стены, на котором имеет место повышенный объем не заполненного кусками пространства на единицу объема насыпной массы, и зависимости этого повышенного объема от среднего диаметра куска материала, а также величины объема незаполненного пространства и зависимости его от среднего диаметра куска. В качестве сосудов применялись цилиндры с приспособленными к ним водомерными стеклами. Кокс широкого фракционного состава (10—80 *мм*) помещался в цилиндр, который заливался гипсом, и после затвердевания готовились аншлифы. Выведена эксперим. ф-ла для определения насыпного веса кокса с учетом незаполненного пространства у стен сосуда: $\gamma_н = P/[V - -0{,}4\,dS\,(0{,}21 - d)]$, где $\gamma_н$ — насыпной вес кокса в *кг/м*³, P — вес кокса в сосуде в *кг*, V — объем сосуда в *м*³, S — поверхность сосуда в *м*², d — средний диаметр куска в *м*. Г. С.

7672. Методика определения температуры плавления золы твердого топлива. Истомина К. Е., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1952 (1953), № 1, 126—130

Для определения т-ры плавления золы твердого топлива автором сконструирована печь, обогреваемая по принципу беспламенного горения и состоящая из горизонтально расположенной карборундовой или кварцевой трубки диам. 40 *мм*, вмонтированной в стальной кожух с шамотной кладкой внутри. Между кладкой и трубкой в центре печи помещен вкладыш из огнеупорной глины, к которому подводится газовоздушная смесь, а пространство между вкладышем и трубкой заполнено дробленым огнеупорным материалом, либо зернами динаса или хроммагнезита размером 8—12 *мм*. На поверхности этих материалов идет горение, причем достигаются т-ры порядка 1500°. Расход газа с теплотворной способностью 4000 *кал/м*^{3} составляет ~1 *м*^{3} в 1 час. Из испытуемой золы, измельченной до прохождения через сито № 200 и смоченной р-ром декстрина, изготовляются конуса. Подставки для конусов делаются из шамота; для золы, богатой Fe и Ca, предложены подставки из металлич. Ni, так как шамотные дают заниженные, а магнезитовые подставки (рекомендуемые ГОСТ 2057-49)— завышенные результаты. Предварительный нагрев конусов до 800° осуществляют в течение 10—15 мин., дальше нагревание ведется со скоростью 5—6 мин. в полувосстановительной среде, создаваемой смесью газа и воздуха. Преимущества конструкции перед криптоловой печью: простота выполнения, отсутствие фасонных деталей, отказ от электроэнергии. А. Г.

7673. О парциальных давлениях нафталина. Экк е р т (Über die Partialdrücke des Naphthalins. E c k e r t F r a n z), Gas- und Wasserfach, 1954, **95**, № 7, 200—204 (нем.)

Применяемый пикратный метод определения нафталина (I) в газе не отличается точностью, так как пикраты образуются и другими соединениями, содержащимися в газе. Оказывают влияние также колебания т-ры в аппаратах: при отклонении т-ры на 0,1° при 20° упругость насыщения I изменяется на 0,3 *г* на 100 *м*^{3} газа, а при 30° — до 1 *г* на 100 *м*^{3}. Предлагается метод определения содержания I в газе с помощью поглотительных масел. Тонкой дистилляцией из насыщ. поглотительного масла выделяют фракцию I, после чего ее вымораживают и отжимают на пористой тарелке, взвешивают и затем определяют по графику содержание I в 100 *м*^{3} газа. В заводских условиях для простоты предлагается пользоваться вычислительным путем на основе пропорциональности между содержанием I и его парц. давлением: $p = e_l \cdot a/L_l$, где a —процентное содержание при данной т-ре t, e — упругость пара насыщ. р-ра I при той же t, L_l — процентное содержание I в насыщ. р-ре при t. Приводятся данные растворимости I в различных каменноугольных маслах. Величина парц. давления паров I зависит в основном от содержания I в масле и от т-ры, сорт же и качество масла не имеют практич. значения и учитываются лишь в редких случаях. Установлено, что при содержании I в 100 *м*^{3} газа в кол-ве 25 *г* поглотительным маслом для C_6H_6 можно растворить до 14% I, а поглотительным маслом для I—12%. При остаточном содержании I в газе 5 *г* на 100 *м*^{3} при 20° может быть растворено при применении свежего поглотительного масла для C_6H_6 3,4% I, антраценового масла 2,9% I, а при использовании обработанного масла с вязкостью 50°E=5,5° конц-ия I в масле может быть доведена лишь до 2,3%. С. Ф.

7674 Д. Каталитическое парофазное окисление конденсированных циклических соединений каменноугольной смолы. Г о л у б А. И., Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральск. политехн. ин-т, Свердловск, 1954

7675. П Новый способ производства кокса коксованием при высокой, средней и низкой температуре и применяемое оборудование. Б у р с т л е й н (Nouveau procédé de fabrication de coke par carbonisation à haute, moyenne et basse température et installations utilisées. B u r s t l e i n E. M.) [Soc. Des. Aciéries de Longwy]. Франц. пат. 1072678, 15.9.54 [Chimie et industrie,1955, **73**, № 6, 1175 (франц.)]

Шихта, даже в случае добавки инородных в-в, приготовляется из различных марок углей по крайней мере двух составов, один из которых А содержит плавкие угли, другой В — инертные угли или какую-либо из инородных добавок. Из состава А извлекается фракция A_I, образуемая основной частью как твердых, так и инертных компонентов угля. Смесь $B + A_I$ подвергается дроблению для достижения определенного помола без чрезмерного образования тонкой пыли способом постепенного и контролируемого измельчения в аппарате с регулируемой скоростью, отводом конечного продукта через решетку с отверстиями определенного размера и возвратом крупной фракции обратно в аппарат. Дробленая смесь $B + A_I$ в определенной пропорции перемешивается с недробленой фракцией A_{II}, которая образовалась из А после извлечения A_I, при этом имеется в виду приготовление шихты необходимого петрографич. состава и гранулометрич. распределения. Коксование шихты, приготовленной таким образом для загрузки в печь, может быть проведено при высокой, средней или низкой т-ре. М. З.

7676 П. Обработка угля для производства металлургического кокса (Procédé de traitement du charbon en vue de la fabrication de coke métallurgique et produits en résultant) [Charbonnages de France]. Франц. пат. 1052393, 25.01.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 942 (франц.)]

Уголь разделяют с помощью жидкостей неодинаковой плотности на несколько фракций различного уд веса. Одну или несколько из полученных фракций полностью или частично подвергают коксованию. Возможно также применение этих фракций в качестве добавок в шихту, для получения металлургич. кокса. Н. К.

7677 П. Метод и прибор для определения расхода тепла на коксование углей. П и п е р (Verfahren und Gerät zum Feststellen der Verkokungswärme von Kohlen. P i e p e r P a u l) [Dr. C. Otto und Co. G. m. b. H.]. Пат. ГФР 887795, 27.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 6, 1389 (нем.)]

Коксование проводится в жароупорном стальном круглом тигле, который помещается в электропечь и нагревается спец. обмоткой. Благодаря компенсационным обмоткам, компенсирующим внешние теплопотери, т-ра внутри печи поддерживается на одном и том же уровне. После установки в печь тигля с углем кол-во тепла, необходимого для коксования, вычисляется по расходу тока на внутреннюю обмотку. В течение пробного коксования внутри герметически закрытого тигля поддерживается небольшое разрежение. Г. С.

7678 П. Способ получения искусственных масс из каменноугольных пеков, разжиженных тяжелыми каменноугольными маслами. Ш у л ь т е-Б о к х о л ь т (Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen aus mit schweren Teerölen zu fluxenden Steinkohlenteerpechen. S c h u l t e-B o c k h o l t H a n s) [Eisenwerke Gelsenkirchen A.-G.]. Пат. ГФР 899415, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5189 (нем.)]

Предлагаются искусств. массы из каменноугольных пеков с т. размягч. >100° и содержанием свободного С более 45%, которым придана подвижность путем разжижения тяжелыми каменноугольными маслами. В качестве наполнителей добавляют измельченные, но со-

хранившие волокнистость доменные шлаки. Применяются для изоляции труб, в качестве оберточного материала, защитных покрытий, замазок, клеящих масс, уплотняющего материала, наполнителей и для других аналогичных целей. А. Г.

7679 П. Способ и аппарат для выделения фенолов и других веществ из аммиачных вод (Process and apparatus for the recovery of phenols and other substances from ammoniacal liquors) [Regie des Mines de la Sarre]. Англ. пат. 716291, 29.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2713 (англ.)]

Фенол, пиридин и другие в-ва выделяют из газов коксовых печей, отходящих из башни для получения $(NH_4)_2SO_4$, пропусканием этих газов в смеси с парами воды из башни в дистилляционную колонну. Смесь паров конденсируют в две стадии: конденсат 1-й стадии возвращают в дистиллятор, а конденсат 2-й стадии отделяют для выделения из него масляной фазы, содержащей органич. соединения. В. У.

7680 П. Производство синтез-газа. Мур (Synthesis gas generation. Moore F.) [The Texas Co.]. Пат. США 2655443, 13.10.53

Улучшение произ-ва газовой смеси, содержащей H_2 и CO из твердого углеродистого топлива р-цией с водяным паром и O_2, заключается в том, что в верхнюю часть вертикальной, удлиненноцилиндрич. формы зоны р-ции (ЗР) по касательной к ее окружности вводят суспензию твердого топлива в водяном паре, а вблизи места ввода последней подают струю кислородсодержащего газа, смешивающуюся с потоком суспензии так, что они движутся вдоль стенок ЗР по спирали вниз. Отбор синтез-газа производится через осевое отверстие в верхней части ЗР в точке, расположенной ниже ввода реагентов и выше центра ЗР. Таким образом, реагенты и продукты р-ции образуют потоки, один из которых идет вниз по спирали вдоль стенок ЗР, а другой поднимается вверх вдоль оси ЗР, в условиях непосредственного обмена лучистой теплотой между обоими потоками. Приводится схема описанного генератора. А. И.

7681 П. Способ получения газа и кокса из смеси каменных углей с избытком углей молодых формаций. Попович, Самец (Verfahren zur Gas- und Koks-erzeugung aus einem Gemisch von Steinkohlen mit Kohlen junger Formationen im Überschuß. Popovic Božidar, Samec Max) [Federativna Narodna Republika Jogoslavija Savet za energetiku i extraktivnu industriju vlade FNRJ]. Австр. пат. 177201, 11.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 33, 7559 (нем.)]

Более 60% измельченного угля молодых формаций смешиваются с вспучивающимися углями и коксуются. Напр., 61—80 ч. измельченного до <1 *мм* бурого угля с 39—20 ч. измолотого <2 *мм* каменного угля, либо 40—30,5 ч. бурого угля, 40—30,5 ч. лигнита и 20—39 ч. каменного угля, или смесь бурого угля с лигнитом, брикетируется со смолой и тяжелым дегтем, после чего коксуется. А. Г.

7682 П. Непрерывный способ производства горючих газов, в частности водяного газа, путем газификации топлив, бедных углеродом. Бер (Verfahren zur fortlaufenden Herstellung von Brenngasen, insbesondere Wassergas, durch Vergasen kohlenstoffarmer Brennstoffe. Bähr Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 879139, 11.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 689 (нем.)]

Предложен непрерывный метод произ-ва горючих газов, особенно водяного газа, путем газификации бедных С горючих с содержанием С ниже 40% (5—20%) с помощью O_2 и водяного пара или CO_2, либо их смесей. Метод отличается применением высоких шахтных печей, позволяющих накоплять остатки процесса газификации в большой массе, высотой слоя не менее 1 *м*; этот слой используют для предварительного подогрева проходящих через него газифицирующих агентов. А. Г.

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

7685. Дальнейшая химизация нефтепереработки — основное направление углубления переработки нефти. Сергиенко С. Р., Нефтяное х-во, 1953, № 2, 40—50

Рассматриваются пути углубленной переработки нефти с целью получения высококачественных продуктов. Подчеркивается необходимость предварительной подготовки сырья путем разделения нефти на смолистую и углеводородную части, усиление химизации всех процессов нефтепереработки путем более широкого внедрения катализа и вовлечения в переработку газовой и смолисто-асфальтеновой частей нефти. Обращается внимание на необходимость усиления работ по изучению хим. состава и строения нефти, особенно высокомолекулярной части ее, как необходимого условия для разработки рациональных методов переработки высокомолекулярной, в том числе и смолисто-асфальтеновой части нефтей. Н. В.

7684. Фосфорнокислые катализаторы полимеризации в нефтяной промышленности. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Нефтяное х-во, 1953, № 8, 38—45

Рассмотрены состав и свойства фосфорных катализаторов и их применение для полимеризации олефиновых углеводородов с целью повышения выходов бензина и улучшения его качества. В. Г.

7685. Горюче-смазочные материали для турбореактивных двигатели. Ловджиев (Гориво-смазочни материали за турбо-реактивните двигатели. Ловджиев Н.), Авиац. дело (София), 1955, **4**, № 2, 67—70 (болг.)

Рассмотрены технич. характеристики и расходные показатели, с учетом опыта СССР, по горючему (авиационному керосину) и смазочным материалам для турбореактивных двигателей на самолетах. К. З.

7686. Топлива для авиационных турбин. Давидсон (Flugzeugturbinentreibstoffe. Davidson E. G.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. and Techn., 1954, **20**, № 4, 123—129 (нем.)

Доклад в швейцарском о-ве испытания материалов и моторных топлив, содержащий сравнительную таблицу со спецификацией топлив (Т) для авиационных турбин в США и Англии — керосинов и смесей керосина с бензином, а также обоснование требований к физ.-хим. характеристикам Т. Точка замерзания должна учитывать, наряду с понижением т-ры с высотой (до —90°), нагрев от торможения воздушного потока в полете и от работы топливного насоса. Содержание воды допустимо лишь в растворенном виде в конц-иях, соответствующих понижению растворимости воды в керосине с понижением т-ры, напр., с 0,011% при 40° до 0,002% при —3°. Более высокая для керосина т-ра вспышки (37,8°) по сравнению с бензином (—20°) делает керосин более безопасным только в случаях образования при аварии сплошного потока Т и менее безопасным при его разбрызгивании. Миним. т-ра самовоспламенения Т не должна превышать 200°. Диэлектрич. постоянная особенно сильно зависит от примесей к Т и линейно растет с их уд. весом. Кол-во растворенного в Т воздуха на различных высотах может быть рассчитано по ф-ле: $V_e = (P - p_f) \cdot A \cdot V_f^e / 100$,

где V_e — объем растворенного воздуха в *см*³ при 0° и 760 *мм*. P — полное давление в топливном баке; p—давление паров Т при т-ре в баке; V_f^e — объем бака в *л* при 15,6°; A — коэфф. растворимости. Приведены схема испытания топливного фильтра и аппаратура для определения диаметра взвешенных в Т частиц оптич. методом. А. С.

7687. Изучение механизма процесса смолообразования при автоокислении углеводородов. Каменева А. П., Салминь Л. А., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1954, **18**, 210—217

Для исследования состава продуктов окисления тетралина от окисленного продукта отгонялась под вакуумом основная масса тетралина, после чего из остатка при т-ре от —5 до—10° вымораживались и отделялись перекиси. Оставшийся вязкий продукт, разбавленный серным эфиром, обрабатывали р-ром $NaHCO_3$ для выделения к-т, затем р-ром NaOH для выделения фенолов. Нейтр. часть окисленного продукта разгоняли под вакуумом, получая фракции с очень близкими т-рами кипения и свойствами. Определение в них кол-ва спиртов и кетонов показало, что в распределении содержания спирта и кетона по фракциям нет никакой закономерности, их сумма в некоторых случаях составляет более 100%, а при стоянии состав фракций сильно меняется. При разгонке фракций с насадкой Фенске весь продукт перегонялся в пределах 0,5°; его т. кип. 123,5—124°/3 *мм* и 113,5—114°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5692; d_{20}^{20} 1,0990; мол. в. 145,8, что соответствует свойствам чистого тетралона. В свежеперегнанной фракции, а затем через 6 и 96 час. процент ОН по Церевитинову был равен соответственно 0; 2,18; 4,46; процент энола, вычисленный по проценту ОН — 0; 18; 72; 38,3; процент энола ацетилированием — 24,7; 43,0; 91,0. Наличие кето-энольной таутомерии подтвердилось качественной р-цией с $FeCl_3$ на энольную группу, титрованием кетона р-ром Br в CCl_4 на двойную связь и получением ацетата энольной формы тетралона с т. кип. 146—147°/3 *мм*. Исследование продуктов окисления тетралина, выделенных обработкой р-ром NaOH, ранее принимавшихся авторами за фенолы, показало мол. в. 150—160, процент ОН по Церевитинову 11,3—12,7, что соответствует одной ОН-группе; однако подтвердить наличие фенольного гидроксила не удалось. При разгонке под вакуумом выделены 2 фракции: 1-я оказалась тетралоном, 2-я с т. кип. 142°/8 *мм*; n_D^{20} 1,5507, d_{20}^{20} 1,1617—дикетоном тетралина дегидронафтохиноном $C_{10}H_8O_2$(еще не описанным в литературе)в энольной форме, что было подтверждено соответствующими р-циями. В к-тах, выделенных из окисленного продукта р-ром $NaHCO_3$, показано присутствие гидрокоричной орто-карбоновой к-ты. Г. М.

7688. Проточный прибор для определения задержки самовоспламенения. Джэксон, Броко, Уист, Герстейн (Flow apparatus for determination of spontaneous ignition delays. Jackson Joseph L., Brokaw Richard S., Weast Robert C., Gerstein Melvin), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 12, 2547—2550 (англ.)

Описывается прибор для измерения задержки самовоспламенения τ газовых смесей с предварительным подогревом горючего газа и воздуха и последующим их смешением в смесительной камере объемом 1 *мл* за промежуток времени $\leqslant 2\%$ τ, с определением τ по регистрации давления. Для пропано-воздушных смесей при атмосферном давлении τ: несколько изменяется с изменением объемного расхода через прибор, практически не зависит от диаметра реакционной трубы, уменьшается с повышением т-ры смеси и конц-ии пропана до $>40\%$ C_3H_8. М. П.

7689. Цепные реакции радикалов О-Н как причина стука в двигателе. Стерджис (Chemists think: chain reactions of H-O radicals may be knock cause. Sturgis B. M.), SAE Journal, 1954, **62**, № 12, 36—39 (англ.)

Излагается схема последовательных р-ций, приводящих к: образованию органич. перекисей в стадии, предшествующей образованию холодного пламени; распаду перекисей с образованием радикалов RO, OH, а также альдегидов, кетонов, олефинов в холодном пламени; умножению OH и HO_2-радикалов, при образовании голубого пламени. По мнению автора, завершающее многостадийный процесс детонационное самовоспламенение обязано радикалам, содержащим Н и О. Исходя из того, что ТЭС резко сдвигает пределы горячего воспламенения, практически не изменяя пределов холодного пламени, а также конц-ии альдегидов и кетонов, автор предполагает, что действие ТЭС сводится не к торможению образования или распада органич. перекисей, а к дезактивации на частицах окислов Pb радикалов — продуктов распада перекисей и соответственно к замедленному образованию радикалов, содержащих Н и О. А. С.

7690. О кинетической природе самовоспламенения в условиях дизеля. Соколик А. С., Басевич В. Я., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 11, 1935—1949

Самовоспламенение и сгорание в условиях дизеля исследовалось на установке одиночного рабочего цикла при помощи регистрации свечения фотоэлектронным умножителем давления, пьезокварцевым индикатором с катодным осциллографом, а также наблюдением распространения очагов р-ции методом шлирен-кинематографии. Самовоспламенение имеет многостадийную природу с предварительным образованием холодного и голубого пламени. Зависимость задержки холодного (τ_1) и горячего (τ_2) пламен от т-ры T и давления P в ф-ле $\tau p^n e^{-\gamma/T} = \text{const}$ дает значения γ и n. Для τ_1 — γ изменяется в пределах 2500—6900, повышаясь с ростом цетанового числа; n — в пределах 0,2—1,1. При повышении т-ры τ_1 стремится к постоянному значению 1—1,5 *мсек*. Для τ_2 — $n \sim 1{,}4$—$2{,}8$; γ резко уменьшается при переходе в зону высоких т-р, отражая снижение интенсивности холодного пламени. По изменению суммарной задержки $\tau_\Sigma = \tau_1 + \tau_2$, отражающих влияние хим. свойств топлива и физ.-мех. условий распыления и испарения, делается вывод об условности цетанового числа. В результате двустадийного самовоспламенения рождается объемный очаг горения, от которого идет распространение турбулентных фронтов пламени. Развитие основной фазы сгорания непосредственно определяется не τ_Σ, а ее отдельными стадиями — τ_1 и τ_2. М. П.

7691. Об условиях определения антидетонационных свойств моторных топлив. Вишневский, Кару (Sur les conditions de détermination des caractéristiques de non détonation des carburants. Vichnievsky Rotislav, Karout Robert), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 15, 871—873 (франц.)

Момент появления «стука» при стандартной интенсивности детонации по моторному или исследовательскому методам не зависит от содержания изооктана в эталонной смеси и регистрируется несколько ранее по циклу для бензинов, содержащих кроме парафинов нафтены, олефины и ароматич. углеводороды. На этом основании предполагается, что при применении таких топлив стук может возникать при меньшем опережении зажигания, чем для изооктаногептановых смесей, с тем же октановым числом. М. С.

7692. Испытание жидких топлив. Пояснения к проекту норм стандарта (март 1955) DIN 51767. Определе-

ние содержания монометиланилина (Prüfung flüssiger Brennstoffe. Erläuterungen zum Norm-Entwurf (März, 1955) DIN 51767 Bestimmung des Gehaltes and Monomethylanilin), DIN — Mitt., 1955, **34**, № 4, 177—178 (нем.)

В проект метода колич. определения монометиланилина в топливах путем прямого титрования $HClO_4$ в р-ре лед. CH_3COOH в присутствии индикатора метилвиолета (DIN 51767) вносится по параллельному слепому опыту поправка, учитывающая содержание в топливе небольших кол-в слабых оснований (напр., ингибиторов, азотсодержащих соединений и т. д.). Для карбюраторных топлив различного состава величина поправки составляет в среднем 0,2 *мл* 0,1 н. $HClO_4$ на 10 *мл* топлива, для неочищ. топлив (что вряд ли может иметь место в данном случае) — до 0,6 *мл* 0,1 н. $HClO_4$ на 10 *мл* топлива. Е. С.

7693. Эксплуатационно-технические требования к автомобильным зимним трансмиссионным маслам. Брусянцев Н. В., Левин Д. М., Стандартизация, 1953, № 8, 26—31

В период зимней эксплуатации автомобилей трансмиссионное масло «З» (ТМ) показало неудовлетворительное качество вследствие высокой вязкости при низких т-рах, что вызывало потерю мощности в трансмиссии и повышение расхода топлива. Трансмиссионные масла, разбавленные дизельным топливом (ДТ), при испытаниях дали положительные результаты. Добавление 100% и 18% по весу ДТ марки «ДЗ» (ГОСТ 4749—49) снижает вязкость ТМ при 100° в 1,6 и 2,1 раза, при 50° — в 2,4 и 3,4 раза, а при 0° — в 6 и 13 раз. Разбавление ТМ уменьшает потерю мощности с 21 до 15,8 *л. с.* при 4°, а при —10° уменьшение тягового усилия ГАЗ-51 на 33,4%, ЗИС-150 — на 40% и снижает расход бензина на 10%. Износ деталей по содержанию в нем железа следующий: на ТМ — 0,042 *г*/100 *км*; на ТМ с 10% ДТ 0,026 *г*/100 *км*, на ТМ с 18% ДТ 0,027 *г*/100 *км*, на масле по ТУ 401—51 0,024 *г*/100 *км*. Для опытных партий зимних автомобильных трансмиссионных масел предлагаются следующие свойства: вязкость 10—15 *сст* при 100°; отношение кинематической вязкости при 0 и 100° не больше 280; т. заст. не выше—30, —35°. Д. С.

7694 П. Производство газовой сажи (Manufacture of carbon black) [Columbian Carbon Co.]. Англ. пат. 697075, 16.09.53 [Paint Manufact., 1953, **23**, № 12, 419 (англ.)]

Газовая сажа образуется в результате термич. распада углеводородов, которые подвергаются многократному, равномерному перемешиванию с турбулентным потоком горячих газов, проходящих через длинную зону р-ции. Под действием тепла этих газов, получаемых в спец. камере горения, углеводороды распадаются, образуя газовую сажу в виде суспензии. Горячие газы врываются с большой скоростью из камеры горения в камеру смешения, образуя воронкообразный газовый поток, проходящий через зону р-ции. Описывается соответствующая аппаратура. М. В.

7695 П. Дегидрогенизация углеводородного сырья (Dehydrogenated hydrocarbon bodies) [Western Electric Co., Ltd]. Австрал. пат. 158065, 19.08.54

Способ получения преимущественно углеродистых продуктов заключается в нагревании при т-ре не ниже 200° сырья, представляющего собой органич. полимерное соединение, содержащее углерод и водород, но без других элементов, которые в несвязанном виде являются обычно газообразными. Сырье должно иметь давление паров не выше 10^{-4} *см* рт. ст. при 300°. Термич. обработка продолжается до тех пор, пока содержание водорода снизится и составит не более 6% от веса получающегося продукта. М. Х.

7696 П. Способ очистки легких углеводородов. Альтпетер (Verfahren zur Raffination von leichten Kohlenwasserstoffen. Altpeter Julius). Пат. ГФР 896250, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 646—647 (нем.)]

Углеводороды обрабатывают при т-ре ~20° или слегка повышенных т-рах низшими спиртами, напр. CH_3OH или C_2H_5OH, в кол-ве, необходимом для расслоения. Отделяют первый экстракт, охлаждают углеводородный слой, содержащий CH_3OH, до 0° и отделяют отслаивающийся при этом второй экстракт от рафината. Ь. М.

7697 П. Способ очистки нефтепродуктов фтористым бором и третичным фтористым алкилом. Кеннеди, Шнейдер (Process for refining petroleum with boron fluoride and a tertiary alkyl monofluoride. Kennedy Robert M., Schneider Abraham) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2691622, 12.10.54

Способ выделения неалкилирующихся ароматич. соединений из нефтяной фракции, состоящей, в основном, из неалкилирующихся ароматич. углеводородов и насыщ. неароматич. углеводородов, заключается в том, что нефтяная фракция реагирует в гомогенной фазе с фтористым бором и третичным фтористым алкилом, применяемыми в качестве единственных средств очистки, причем фтористый бор и третичный фтористый алкил добавляются одновременно только в присутствии нефтяной фракции. В результате неалкилирующиеся ароматич. соединения быстро образуют кислый гудрон, который отделяется от реакционной смеси. Приведена схема технологич. процесса. М. Х.

7698 П. Получение эмульгирующихся битумов. Петрик, Аддингтон (Production of emulsifiable bitumens. Pethrick S. R., Adlington D. G.) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 708540, 5.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 11, ii582 (англ.)]

Битумы, плохо эмульгирующиеся с горячими разб. р-рами щелочей, превращают в быстро эмульгирующиеся продукты путем смешения с к-той, полученной автоконденсацией жирной диоксикислоты, а именно продуктом (2%) окисления китовой ворвани водн. перманганатом щел. металла с последующим нагреванием полученной к-ты при 180° до к. ч. 40—95. Конденсированная к-та (8 ч.) применяется предпочтительно в сочетании с 0,5% олеиновой (1 ч.) и/или жидкой смоляной к-тами (1 ч.). Е. Р.

7699 П. Способ получения окиси углерода и водорода на основе метана и его аналогов (Procédé pour la production d'oxyde de carbone et d'hydrogene a partir de methane ou analogue). [Hinrich Koppers G. m. b. H.]. Франц. пат. 1063345, 3.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 453 (франц.)]

Смесь O_2 и газообразных углеводородов сначала, до вступления в р-цию практически всего кол-ва кислорода, подвергается действию повышенной т-ры в присутствии окислительного катализатора, предпочтительно Ni-соединения на магнезите в качестве носителя. Затем образовавшаяся реакционная газообразная смесь контактируется при повышенной т-ре с катализаторами, приготовленными на основе недефицитных металлов по преимуществу с плавким Fe-катализатором. М. Х.

7700 П. Производство газового топлива. Эванс (Gaseous fuel production. Evans Louis P.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2662005, 8.12.53

Способ произ-ва газового топлива заключается в том, что горячий гранулированный твердый материал (ТМ) пропускают сверху вниз через реактор, состоящий из последовательно расположенных зон: 1) теплообмена; 2) сжигания и р-ции образования водяного газа; 3) коксования и газификации; 4) охлаждения и генерации пара; противотоком к ТМ подают: в зону 4 воду, кото-

рая при т-ре ниже 540° превращается в пар, поднимающийся в реакторе навстречу потоку ТМ; в зону 3 углеводород, который при 540—1095° и времени контакта 0,1—10,0 сек. газифицируется и также поднимается в реакторе навстречу потоку ТМ; в зону 2 кислород, содержащий газ при 650—1370° и времени контакта 0,5—60,0 сек. в кол-ве, недостаточном для полного сжигания газообразного углеводорода, поступающего из зоны 3. Состоящий в основном из CO и H_2 продукт р-ции между кислородсодержащим газом, газообразным углеводородом и углеродом, отложившимся на ТМ, проходит противотоком к последнему через зону 1 и отбирается из верхней части реактора. А. И.

7701. Каталитический синтез углеводородов. Рамбо (Catalytic synthesis of hydrocarbons. Rambo Marvin L.) [The Texas Co.]. Пат. США 2683159, 6.07.54

Предлагается процесс каталитич. синтеза жидких углеводородов из обедненного водородом синтез-газа, содержащего от 0,3 : 1 до 1,3 : 1 молей H_2 на 1 моль CO. Синтез-газ, содержащий 1—10 мол. % водяных паров на общее кол-во молей H_2 и CO, пропускают над Fe-катализатором синтеза в условиях, практически обеспечивающих получение жидких углеводородов; при этом обычно имеет место образование на катализаторе твердых углеводородов типа парафина, вследствие чего он обнаруживает склонность к агломерации, и р-ция прекращается. Предлагающееся улучшение заключается в подавлении процесса образования твердых углеводородов путем кондиционирования свежего восстановленного Fe-катализатора контактированием его с потоком синтез-газа, содержащего H_2 и CO в молярном отношении от 1,8 : 1 до 5 : 1, также в условиях образования жидких углеводородов. Это продолжается 1—36 час., после чего катализатор контактируется с обедненным водородом синтез-газом в тех же условиях р-ции в присутствии 1—10 мол. % водяных паров, обеспечивая получение жидких углеводородов без образования твердого парафина. Приведена схема установки. Д. С.

7702 П. Гидрирование окиси углерода (Process for the hydrogenation of carbon monoxide) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Англ. пат. 712117, 21.07.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 594 (англ.)]

Присутствие паров H_2O препятствует гидрированию CO при нормальном давлении. П р и м е р: синтез-газ, насыщенный парами H_2O при 18° (с содержанием 15,4 *г* H_2O на 1 $м^3$) пропускался через невосстановленный осажденный Fe-катализатор при 225°, максим. 40%-ная конверсия была достигнута через 130 час. работы. Состав синтез-газа: 1 объем свежего газа (с соотношением H_2 : CO-1,7 : 1) и 3 объема циркуляционного газа, объемная скорость: 48 *л* на 10 *г* Fe в катализаторе в 1 час. После просушки свежего газа $CaCl_2$, а циркуляционного газа активным углем (при прочих равных условиях), максим. конверсия (80%) была достигнута через 40 час. Для получения хороших результатов влажность газа должна находиться в пределах 4—15 *г* на 1 $м^3$ газа. Е. С.

7703 П. Каталитическая гидрогенизация окиси углерода в жидкой суспензии катализатора. Кёльбель, Аккерман (Catalytic hydrogenation of carbon monoxide in liquid suspensions of catalyst. Kölbel Herbert, Ackermann Paul) [Rheinpreussen Akt.-Ges. für Bergbau und Chemie]. Пат. США 2671103, 2.03.54

Предложен способ каталитич. гидрогенизации CO с применением суспензии катализатора (неблагородный металл) в углеводородном масле, при конц-ии катализатора в суспензии 50—500 *г/л*, размере зерен катализатора 0,002—1,0 *мм* и давл. 3—150 *атм*. Объемная скорость газового потока в 1 *л* на 1 *л* катализатора в 1 час в 10—30 раз больше вес. процента катализатора в указанной суспензии, а объемная скорость синтез-газа под давлением составляет 5—100 *л* на 1 *л* суспензии в 1 час; объем смеси синтез-газа и суспензии сохраняется практически постоянным, ОН на 40—100% больше объема суспензии. В. К.

7704 П. Железный катализатор для гидрирования окиси углерода с высоким выходом бензиновых углеводородов. Роттиг, Шенк, Шпенглер (Eisenkatalysator für die Kohlenoxydhydrierung mit hohem Gehalt an benzinartigen Kohlenwasserstoffen. Rottig Walter, Schenk Karl, Spengler Herbert) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ГФР 881497, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6392 (нем.)]

Для получения бензиновых низкокипящих углеводородов гидрированием CO при 170—300°, давл. до 100 *атм* (лучше 10—40) и производительности 100—750 *л* синтез-газа на 1 *л* катализатора в 1 час, предлагается Fe-катализатор без носителя или с малым кол-вом последнего, содержащий 0,5—2% щелочи (считая на K_2O), 0,5—5% SiO_2 и не более 50% Fe (лучше 20—30%) с уд. поверхностью 110—180 $м^2$ (лучше 130—150) на *г* Fe в восстановленном катализаторе. Осаждение р-ра соли Fe производится при pH 7—9. Нужное содержание SiO_2 устанавливается путем последующей прочистки промытого катализатора щел. силикатом. Катализатор может содержать также активаторы Cu, Ag или металлы V—VII групп периодической системы элементов. В. Щ.

7705 П. Получение кобальт- и (или) никельсодержащих катализаторов для гидрирования окиси углерода. Бюхнер, Хеккель (Verfahren zur Herstellung von Kobalt-und/oder Nickel enthaltenden Kohlenoxydhydrierungskatalysatoren. Büchner Karl, Heckel Heinrich) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ГФР 884791, 30.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8214 (нем.)]

Для осаждения CO-или Ni-катализаторов вместо применявшихся до сих пор р-ров нитратов предлагается использовать сульфатные р-ры. Наилучшее активирование катализатора достигается, когда промывка производится вначале водой, потом щелочью и, наконец, избыток щелочи отмывается водой. Способ особенно пригоден для регенерации катализатора. Б. Э.

7706 П. Повышение детонационной стойкости топлив и экономичности работы двигателя. Каттерфельдт (Verfahren zur Erhöhung der Klopffestigkeit von Kraftstoffen und Kraftstoffersparnis in Verbrennungsmotoren. Katterfeldt Alfred). Пат. ГФР 890278, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2534 (нем.)]

К топливу или к топливовоздушной смеси добавляется H_2. При запуске двигателя можно подвести еще O_2. Оба газа должны быть получены путем электролиза воды с применением динамомашины или генератора тока. Б. Э.

7707 П. Моторные топлива (Motor fuels) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 709987, 2.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1183 (нем.)]

Моторное топливо представляет собой бензин с 50% точкой кривой разгонки по методу ASTM ниже 155°, содержащей 0,05—1% (0,005—0,5%) простого эфира ф-лы $R—(OY)_n—OZ$, где R — алкил или аралкил с числом атомов C 1—18, Y — остаток $—C_2H_4—$, $—CH(CH_3)—CH_2—$, $—CH(CH_3)—CH(CH_3)—$ или $—CH(C_2H_5)—CH_2—$, Z — R или H, а *n* — целое число от 1 до 6. Таким эфиром является, напр., монобутиловый эфир диэтиленгликоля. Наличие эфира в топливе уменьшает опасность образования льда в карбюраторе. Е. С.

7708 П. Стабилизированные смеси, содержащие тетраэтилсвинец. Хилл, Де-При (Stabilized tetraethyllead compositions. Hill Eugene F., De Pree David O.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2684293, 20.07.54

К смесям, содержащим тетраэтилсвинец, добавляют в кол-ве, достаточном для предотвращения разложения в присутствии O_2, дизамещ. диоксибензолы, у которых один (или оба) заместитель — алкиламинометил (алкил содержит 1—6 атомов С); вторым заместителем может быть также CH_3. В. У.

7709 П. Присадка к топливам для набухания резины. Моберли (Rubber swelling additives for fuels. Moberly Charles W.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2682336, 29.06.54

Предлагается присадка к авиационному топливу, способная вызвать набухание синтетич. резины нитрилового типа с образованием самозатягивающегося слоя. Такой резиной облицовывается металлич. топливный бак. Присадка добавляется в кол-ве 0,1—5,0 вес. % и представляет собой нитрил, содержащий, по крайней мере, одно ароматич. кольцо и имеющий не более 21 атома С в молекуле — кол-во, достаточное для придания топливу свойств по набуханию резины; при этом часть молекулы, присоединенной к нитрильной группе, представляет собой углеводородный радикал. А. Ч.

7710 П. Состав для удаления вязких отложений и двигателей внутреннего сгорания. Пирсалл (Composition for removing adherent deposits from internal-combustion engines. Pearsall Howard W.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2672450, 16.03.54

Предложен состав для удаления вязких отложений, образующихся на металлич. поверхностях в двигателях внутреннего сгорания (в об. %): 25—75 низших алкилзамещенных бензола с 7—10 атомами С в молекуле; 25—75 по крайней мере одного монометилгликолевого эфира и 0,1—10 сложного эфира рицинолевой к-ты с низшими спиртами. В. К.

7711 П. Жидкое топливо (Flydende kulbrintebraendsel) [Leo Corp.]. Дат. пат. 77022, 25.01.54 (дат.)

Жидкое топливо, содержащее растворимые металлорганич. соединения: Co (I) и Cr (II), катализирующие горение, отличается тем, что смесь I и II состоит из 50—95 вес. % I и 50—5 вес.% II. В качестве I применяют кобальт-β-дикетонат (III), II — хром-β-дикетонат (IV). Смесь катализатора вводится в топливо в кол-ве 0,01—0,085 вес.% и состоит, напр., из 80 вес. % III и 20 вес.% IV. Горение в присутствии указанных катализаторов значительно интенсифицируется. К. Г.

7712 П. Детонационностойкий бензин (Knock-stable gasoline) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 161448, 10.03.55

Для повышения детонационной стойкости бензинов с высоким содержанием парафиновых углеводородов и небольшим кол-вом нафтенов рекомендуется каталитич. обработка при повышенной т-ре в присутствии H_2. При этом находящиеся в бензине нафтены превращаются в ароматич. углеводороды, пятичленные нафтены изомеризуются в шестичленные и по крайней мере часть полученного таким образом продукта подвергается дегидроциклизации в присутствии Pt-катализатора на носителе, практически не обладающем кислым характером. Е. С.

7713 П. Применение в двигателях с воспламенением от сжатия вместо воздуха выхлопного газа, охлажденного и обогащенного кислородом. Эрнст (Verfahren zum Betrieb selbstzündender mit gekühltem und mit Sauerstoff angereichertem Abgas anstelle von Luft zu betreibender Brennkraftmaschinen. Ernst Hans) [Daimler-Benz A.-G.]. Пат. ГФР 883072, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 13, 2948 (нем.)]

К выхлопному газу примешивается O_2 в кол-ве, большем, чем необходимо для полного сгорания топлива, напр. до 40% или больше. В целях снижения расхода O_2 при больших нагрузках смесь его с отработанным газом необходимо охладить до т-ры не выше 140°. Б. Э.

7714 П. Масляные составы. Смит, Кантрелл, Питерс (Mineral oil compositions. Smith Herschel C., Cantrell Troy L., Peters John G.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2689828, 21.09.54

Масляный состав представляет собой минер. масло и достаточное для придания составу антикоррозийных свойств небольшое кол-во соли амина алифатич. полуэфира фталевых к-т, либо алкилзамещ. фталевых к-т. Алифатич. остаток названного эфира содержит не менее 8 атомов С. М. Х.

7715 П. Получение металлических производных продуктов реакции сернистого фосфора и органического соединения. Хьюз, Бартлсон (Preparation of metallic derivatives of the reaction products of phosphorus sulfide and organic compounds by the use of metal cyanamides. Hughes Everett C., Bartleson John D.) [The Standard Oil Co.]. Канад. пат. 508616, 28.12.54

Для получения Ca-производных диспергируемого в масле продукта р-ции сернистого фосфора и органич. соединения (амина или сложного эфира, в частности амина) указанный продукт вводят в р-цию с водой и 0,25—6,0 эквивалентами $Ca(CN)_2$ на 1 моль содержащегося в в-ве сернистого фосфора под давлением при 150—370°, предпочтительно с быстрым удалением избытка воды. Полученные соединения употребляют в качестве смазочных масел или присадок к ним. Л. Г.

7716 П. Кремнийорганическая смазка и способ ее получения. Керри (Polysiloxane grease and methods of preparation. Currie Chester C.) [Dow Corning Silicones Ltd]. Канад. пат. 507761, 30.11.54

Смазка состоит из жидкой кремнийорганич. смолы, незначительных кол-в солей щел. или щел.-зем. металлов (Ba, Li) и алициклич. замещ. жирной к-ты, цепь которой содержит 2—6 атомов С. Кремнийорганич. смола имеет степень замещения 1,9—2,5 органич. радикала (CH_3, C_6H_5, $CH_3C_6H_4$) на атом Si. Б. К.

7717 П. Консистентная смазка, содержащая соль пектиновой кислоты. Моруэй, Микешка (Lubricating grease containing pectic acid salt. Morway Arnold J., Mikeska Louis A.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2694683, 16.11.54

Предлагается консистентная смазка, состоящая, примерно, из 60—98 вес.% смазочного масла и 2—40 вес.% загустителя. Последний содержит от 10 до 75 вес. %, считая на кол-во загустителя, щелочнометаллич. соли пектиновой к-ты, в остальном же состоит из щелочнометаллич. мыла высокомолекулярной жирной к-ты, с 18—22 атомами С в молекуле, а также щелочнометаллич. соли низкомолекулярной карбоновой к-ты с 1—5 атомами С. Молярное соотношение между солью низкомолекулярной к-ты и мылом высокомолекулярной жирной к-ты плюс пектиновое мыло должно составлять 1—3. М. Х.

7718 П. Водные растворы смазочных материалов. Глох (Wäßrige Schmier- und Gleitmittel. Hloch Albert) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 4579, 8.10.54

Предлагаются водн. р-ры смазочных материалов, содержащие в виде суспензии водопоглощающие в-ва, напр. гидраты окислов щел. металлов, хлорид Mg, формиат K, ацетат K или роданид K, которые кратковременно или длительно находятся в контакте с воздухом. Водопоглощающие в-ва даются в такой конц-ии, чтобы

давление водяных паров водн. р-ра примерно соответствовало упругости паров, насыщающих окружающее пространство. Для улучшения смазочных свойств добавляется графит, тальк, мыло и т. д.,а для предупреждения коррозии — небольшие кол-ва хромата, фосфата, фтористых и других аналогичных соединений. Кроме того, добавляются смачивающие агенты, как, напр. ароматич. сульфокислоты, сульфокарбоновые к-ты или их соли. Пример: в 100 *л* воды растворяют 35 *кг* $MgCl_2$, 75 *кг* тальковой пыли,а также 1% хромата К и $^1/_2$% ароматич. сульфокислоты. Б. Э.

См. также: 6429—6431, 6459, 6576, 7250, 7652, 8247, 8895

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

7719. Теоретические основы обезвоживания этилового спирта дихлорметаном. Холло, Виг (Etilalkohol diklórmetánnal történö víztelenitésének elméleti alapjai. Holló János, Wieg András), Budapesti müszaki egyetem mezögazd. kem. technol. tanszékének évk., 1952, III—1954, VIII (1954), 78—91 (венг.; резюме русс., англ.)

На основании титрования смесей абс. C_2H_5OH(I) и CH_2Cl_2 (II) водой (III) при 21° до помутнения и определением коэфф. преломления в точке помутнения, построены фазовая диаграмма системы I—II—III и определена зависимость состава от коэфф. преломления в точках помутнения. Титрованием смеси, содержащей неизвестное кол-во III или I, до помутнения (или гомогенизации р-ра) и определением коэфф. преломления в точке перехода можно определить ее состав. В приспособленном для снятия кривых равновесия гетерогенных систем аппарате Отмера изучалась перегонка тройной смеси. Во избежание расслоения фракций пробы брались немедленно по установлению постоянной т-ры. Анализ велся кондуктометрич. титрованием реактивом Фишера (определение III), I определяли по Бауэру, а II определяли по разности. Подтверждено существование азеотропной смеси III—II (пат. 121032, Chem. Inst. Badaczy, Warsaw, 1937) состава: 99,55 вес. % II, 0,45 вес. % III с т. кип. 37,8° (данные уточнены). Вычислением состава гетероазеотропной смеси III—II (98,55 вес. % II, 1,45 вес. % III, т. кип. 38,2°) доказано, что перегоняемая смесь при миним. т-ре кипения гомоазеотропна. Это подтверждается тем, что перегоняемая смесь оказывается гомогенной на первой тарелке. Г. Ю.

7720. Аддукты моно- и диэфиров жирных кислот с мочевиной. Хеклс, Данлап (Urea adducts of mono- and diesters of fatty acids. Heckles J. S., Dunlap L. H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 4, 224—229 (англ.)

Моноэфиры насыщ. жирной к-ты с 18 атомами С образуют с мочевиной (I) устойчивый комплекс, при наличии же *цис*-двойной связи (напр., в эфирах олеиновой и особенно линолевой к-ты) образование комплекса затрудняется. Кроме того, установлено, что моноглицериды более склонны к образованию комплекса с I, чем диглицериды. Моноглицерид к-т хлопкового масла растворяли в метилизобутилкетоне и экстрагировали различным кол-вом р-ра I. Состав экстракта и остатка после каждой экстракции устанавливался по числу омыления (ЧО) и иодному числу (ИЧ). При обработке 50 *г* моноглицерида к-т хлопкового масла 20 *г* I экстрагируется 18% в-ва. Аддукт (ИЧ—23, ЧО — 166) состоит из 30% моноолеата глицерина (II) и 70% насыщ. моноглицеридов. Остаток (ИЧ — 106 и ЧО — 152) состоит из равных частей II и монолинолеата глицерина с небольшой примесью насыщ. моноэфиров. Если применять большее кол-во I, то в экстракте содержится больше II и соответственно меньше насыщ. моноэфиров, а в остатке уменьшается кол-во II при одновременном увеличении содержания монолиноолеата глицерина. На примере экстракта мочевиной технич. монолаурината глицерина (содержащего 60% моноэфира) показано, что комплексы I с моноэфирами глицерина более стабильны и образуются быстрее, чем с диэфирами глицерина. Экспериментально показано влияние молекулярных конфигураций глицеридов жирных к-т на образование комплекса с I. Показано, что I образует комплекс с монопальмитатом-, моностеаратом и моноолеатом глицерина, но не дает в этих условиях комплекса с его монолинолеатом. При обработке I смеси, содержащей моно- и диглицериды насыщ. и ненасыщ. жирных к-т, способность в-в к образованию аддуктов с I зависит главным образом от степени насыщения и лишь во вторую очередь — от кол-ва эфирных групп. М. Л.

7721. Получение тиогликолевой кислоты. Кулеша (Otrzymywanie kwasu tioglikolowego. Kulesza J.), Przem. chem., 1954, **10**, № 4, 190—194 (польск.; резюме русс., англ.)

Испытаны следующие методы получения тиогликолевой к-ты (I) из монохлоруксусной к-ты (II): 1) действие свежеприготовленного р-ра NaHS или KHS на водн. р-ры II (выход I 85—87%); 2) восстановление дитиогликолевой к-ты, приготовленной из II и Na_2S_2 или K_2S_2 (выход I по II 76%), 3) гидролиз Na-соли S-карбоксиметилтиосерной к-ты, получаемой из II и $Na_2S_2O_5$ (выход I по II 70—74%); 4) действие NH_4OH на карбоксиметилксантогеновую к-ту, получаемую из II и K-ксантогената (выход I по II 62,1—64,8%); 5) действие $Ba(OH)_2$ на роданин, получаемый из II и NH_4CNS (выход I по II 77—83%); 6) улучшенный автором способ щел. гидролиза 4-оксо-2-иминотиазолидина, получаемого р-цией II с тиомочевиной (III) (выход I по II 76%):$ClCH_2COOH$-H_2NCSNH_2 → $OCNHC(=NH)SCH_2$ → $HSCH_2COOH$. Этот метод проверен в полузаводском масштабе и рекомендуется для пром-сти. Условия осуществления: 1 моль II нагревают в водн. р-ре с 1 молем III, затем добавляют, пропуская N_2, р-р NaOH (3 моля), подкисляют минер. к-той и выделяют I. Приведены следующие константы тиогликолевой к-ты: т. пл. (—16,5°), т. кип. 123°/29 *мм*, 107—108/16 *мм*, 102,5—103/13 *мм*, уд. в. 1,3253. С. В.

7722. Технология производства капролактама. Вихтерле (Naše technologie kaprolaktamu. Wichterle Oto), Chem. průmysl, 1954, 4, № 10, 369—371 (чеш.)

Приведено краткое описание технологии произ-ва ε-капролактама,из циклогексанона и обсуждение возможности проведения отдельных стадий процесса по непрерывному способу. З. Б.

7723. О дихлордиоксидифенилметане. Бенк (Über Dichlordioxydiphenylmethan. Benk E.), Chemiker. Ztg, 1955, **79**, № 10, 337 (нем.)

Приведены данные о получении, очистке, хим. и физ. свойствах, цветных р-циях и способах применения дихлордиоксидифенилметана для дезинфекции. М. К.

7724 П. Способ проведения экзотермических реакций между различными газами или парами. Клейн (Verfahren zur Durchführung von exotherm verlaufenden Reaktionen zwischen verschiedenen Gasen oder Dämpfen. Klein Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A. G.]. Пат. ФРГ 892454, 8.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4943—4944 (нем.)]

Полное смешение газов или паров достигается тем, что в поток газа или пара, перпендикулярно или на-

клонно к нему, вводят этот газ или другие газы или пары, которые должны взаимодействовать с ними, с помощью веерообразных плоских дюз, сечение которых посередине может быть сужено посредством выгиба. Способ особенно пригоден для взаимодействия газо- или парообразных углеводородов с окисляющими газами, напр. O_3, воздухом или Cl_2, причем полное смешение достигается перед воспламенением. Окислением этана, содержащего ~12% пропилена, с помощью O_2 получают этилен с выходом 91%. Б. Д.

7725 П. Способ гидрирования химических соединений присоединением водорода под высоким давлением. Бахль (Verfahren zur Hydrierung chemischer Verbindungen durch Wasserstoffanlagerung unter hohem druck. Bachl Herbert). Пат. ГФР 875946, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6335 (нем.)]

Газообразная смесь по выходе из реакционной печи поступает в двигатель, где снижает давление настолько, что реакционные газы выделяют механич. энергию, а продукты гидрирования выделяются из остаточых газов и отделяются от последних термически и механически, причем выделение в-в с различными интервалами т-ры кипения может быть проведено фракционированно. Неизмененные остаточные газы, отделенные от продуктов р-ции, после сжатия возвращают в цикл через теплообменник, а теплоту сжатия используют для нагревания газов, участвующих в цикле или для впрыскивания и испарения жидкого сырья. Способ образует частично замкнутый газотурбинный процесс, чем достигается значительное уменьшение потерь энергии. Б. Д.

7726 П. Способ получения органических веществ, нерастворимых или мало растворимых в воде (Verfahren zur Gewinnung organischer in Wasser nur wenig oder nicht löslicher Verbindungen) [Badische Anilinund Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ГФР 898892, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5140 (нем.)]

Указанные органич. в-ва извлекают из их жидких смесей с углеводородами адсорбентами, преимущественно активными гелями. Адсорбенты, содержащие органич. в-ва, обрабатывают при перемешивании водой или смесями воды с органич. жидкостью, в результате чего адсорбированные вещества вытесняются из сорбента. Б. М.

7727 П. Стабилизация органических соединений. Кауи (Stabilization of organic compounds. Cowie Ch. T. Y.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 688703, 11.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8258 (англ.)]

Органические в-ва, портящиеся вследствие образования перекисей, стабилизируют, добавляя 1,4-диамино-2,3,5,6-тетраметилбензол или его алкилировзнные или ацетилированные производные, напр. N, N, N′, N′-тетраметилбензол, т. пл. 72° (т. пл. дигидрата ди-HCl-соли 212°), N-этил-N-ацетилбензол, т. пл. 190—192° или N,N′-диизопропилбензол, т. пл. 102° (из CH_3OH). Н. П.

7728 П. Стабилизация органических соединений. Кауи (Stabilization of organic compounds. Cowie Ch. T. Y.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 688704, 11.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8258—59 (англ.)]

Органические в-ва, подвергающиеся изменению вследствие образования перекисей, стабилизируют добавлением 0,001—1 вес. % 2,3,5,6-тетраалкилфенолов, напр. 2,6-диизопропил-3,5-диметилфенола (I), т. пл. 93° (бензоат, т. пл. 169—170°, из CH_3OH), или 6-изопропил-2,3,5-триметилфенола (т. кип.76—78°/0,5*мм*, получен алкилированием 3,5-диметилфенола пропиленом в олеуме). Синтезированы следующие производные I: 3,5-диизопропил-2,6-диметил-4-окси-4′-нитроазобензол, т. пл. 221° (из спирта, красные иглы); 2,6-диизопропил-3,5-диметил-*n*-бензохинон, т. кип. 128—130°/10—11 *мм*, т. пл. 26°; 2,6-диизопропил-3,5-диметилгидрохинон, т. пл. 123° (дибензоат, т. пл. 252—254°, из толуола). Е. Р.

7729 П. Способ получения олефинов или их производных. Брендлейн (Verfahren zur Herstellung von Olefinen oder deren Derivaten. Brendlein Heinrich) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 912692, 3.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 212 (нем.)]

Олефины или их производные получают обработкой соответствующих ацетиленов H_2 или H_2-содержащими газами в присутствии Cd-содержащих катализаторов (см. пат. ГФР 858247. Chem. Zbl., 1953, 1717). Из бутинола при 250° и давл. 100 *am* в присутствии катализатора, содержащего 75% Cd и 25% Cu, получают бутенол. Аналогично получают продукты из C_2H_2, винилацетилена, пропиоловой к-ты и ее эфиров, пропаргилового спирта, метилацетилена и гептина. В. У.

7730 П. Частичное гидрирование полиненасыщенных органических соединений (Partial hydrogenation of polyunsaturated organic compounds) [Naamlooze Vennootshap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 693407, 1.07.53 [Petroleum, 1954, **17**, № 3, 101 (англ.)]

В качестве катализатора для получения моноолефиновых углеводородов из соответствующих полиолефинов предложен сульфид Mo с отношением S : Mo ≅2. Катализатор получают пропиткой зерен носителя (Al_2O_3 с 5% SiO_2) легко разлагающимся соединением Mo, измельчением пропитанных зерен в тонкий порошок, обработкой его H_2S при 250—450° и восстановлением H_2 до MoS_2 при 100—200° и 70—210 *am*. Я. К.

7731 П. Способ фторирования пентахлорэтана (Procédé de fluoration de pentachloréthane) [Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1069872, 13.07.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1218 (франц.)]

Водят в р-цию HF и жидкий пентахлорэтан при т-ре, доходящей до 240° (предпочтительно, до 140°). Р-цию проводят до образования монофтортетрахлорэтана, затем повышают т-ру последнего по крайней мере на 20° и продолжают фторирование, пока не образуется исключительно дифтортрихлорэтан. О. С.

7732 П. Гидратации пропилена с синей окисью вольфрама в качестве катализатора. Леви, Гринхал (Hydration of propylene with blue oxide of tungsten catalyst. Levy Norman, Greenhalgh Robert Kay) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2683763, 13.07.54

Изопропиловый спирт получают р-цией воды и пропилена при 250—290° и 100—500 *am* в присутствии избытка жидкой воды и катализатора, состоящего в основном из синего окисла вольфрама. Б. Ц.

7733 П. Усовершенствования способов получения высших спиртов. Болль (Perfectionnements aux procédés d'obtention d'alcools supérieurs. Bolle Jean) [Etat Français, rep. par M. le Ministre de l'Industrie et du Commerce, Direction des Industries Chimiques, Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat]. Франц. пат. 1045726, 1.12.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 4, 762 (франц.)]

Реакцию конденсации низших спиртов в присутствии алкоголятов проводят, добавляя катализатор или же дегидрирующее или окисляющее в-во. Р-цию кротонизации вызывают при помощи алкоголятов щел. или щел.-зем. металлов, действующих как сильные основания. Я. К.

7734 П. Производство спиртов (Production of alcohols) [Ruhrchemie A.-G.]. Австрал. пат. 157679, 29.07.54

Алифатические соединения, содержащие OH-группу, получают обработкой водой и H_2 при 100—200° и давл. >10 *ат* ацеталей или других O-содержащих соединений типа эфиров (органич. соединений, у которых один атом C связан с 2 атомами O и остаточная валентность атома O насыщена водородом или алкилом) в присутствии катализатора гидрирования. Н. П.

7735 П. Способ разделения смесей высокомолекулярных синтетических спиртов на компоненты с различными температурами плавления (Process for separation of mixtures of high molecular synthetic alcohols into components of different melting point) [Henkel und Cie. Ges.]. Англ. пат. 698217, 7.10.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2479 (англ.)]

Смеси высокомолекулярных спиртов, содержащих ⩾8 атомов C, разделяют фракционной кристаллизацией. Небольшое кол-во (не больше 15%) органич. р-рителя можно применить в качестве вспомогательного средства, напр., углеводорода с 1—11 атомами C, его галоидных производных, спиртов, сложных или простых эфиров или их смесей, содержащих или не содержащих воду. 200 ч. смеси спиртов, полученных восстановлением к-т (синтезированных окислением парафинов), с гидроксильным числом 181, т. пл. 36,7° и средней длиной цепи 18 атомов C, нагревают до 70° и затем медленно охлаждают; после затвердевания подвергают прессованию и получают 80 ч. смеси жирных спиртов, т. пл. 52°, гидроксильное число 195. В. У.

7736 П. Повышение качества спиртов, полученных оксосинтезом (Oxo alcohol quality) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 699717, 11.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 387 (англ.)]

Для получения указанных спиртов с незначительным содержанием S, неочищ. спирт. гидрируют в присутствии MoS_2 на активированном угле. Н. П.

7737 П. Азеотропная отгонка спиртов от метил-*н*-бутилкетона. Грекел (Azeotropic distillation of alcohols from methyl *n*-butyl ketone. Grekel Howard) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2681882, 22.06.54

Для отделения *н*-бутилового спирта от метил-*н*-бутилкетона (I) к смеси добавляют воду и *н*-C_3H_7OH в отношении C_3H_7OH: I ⩾ 6 : 1, отгоняют I в виде азеотропной смеси с C_3H_7OH и водой и выводят из куба очищ. *н*-C_4H_9OH. Приведена технологич. схема. Б. М.

7738 П. Окисление углеводородов. Боуэн, Кек, Ли (Oxidation of hydrocarbons. Bowen Kenneth D., Keck David R., Lee David C. Jr) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2700677, 25.01.55

Кислородсодержащие органич. в-ва получают частичным окислением C_3H_8 или C_4H_{10} газом, содержащим O_2. Перекиси, содержащиеся в горячих газообразных продуктах р-ции, разлагают, газы охлаждают с 425—480° до 260° передачей тепла к твердому телу в течение не более 0,7 сек., используя это тепло, и окончательно охлаждают продукты р-ции прямым контактом с жидким в-вом. Приведена схема аппарата. Б. М.

7739 П. Регулирование окисления. Митчелл, Льюк (Oxidation control. Mitchell Robert L., Luke Oren V.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2653962, 29.09.53

Кислородсодержащие органич. в-ва получают из алифатич. углеводородов (I) пропусканием O_2-содержащего газа через жидкую реакционную смесь, содержащую I. Часть указанной смеси, содержащей непрореагировавшие I, выделившуюся при р-ции воду и другие продукты окисления, перегоняют, головную фракцию конденсируют и разделяют конденсат на слой I и водн. фазу; затем по крайней мере одну из полученных фаз подвергают экстрагированию для выделения полученных кислородсодержащих продуктов. В. У.

7740 П. Способ производства кислородсодержащих органических соединений. Венцель, Гемасмер (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen. Wenzel Wilhelm, Gemassmer Alois) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.]. Пат. ГФР 889144, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 883 (нем.)]

Способ получения указанных в-в каталитич. присоединением CO и H_2 к олефинам при повышенных т-ре и давлении и последующим каталитич. гидрированием отличается тем, что при использовании исходных в-в, содержащих сернистые соединения, органич. связанную S полностью устраняют, после чего гидрирование ведут, применяя в качестве катализатора металлы VIII группы периодической системы. А. Б.

7741 П. Способ получения моноалкиловых эфиров пентаэритрита. Хельбергер (Verfahren zur Herstellung von Monoalkyläthern des Pentaerythrits. Helberger Johann Heinrich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 889294, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 883 (нем.)]

Алкоксипропионовые альдегиды общей ф-лы $ROCH_2CH_2CHO$ (R — алкил) обрабатывают по крайней мере 3 молями CH_2O. Из метоксипропионового альдегида и CH_2O в щел. р-ре получают монометиловый эфир пентаэритрита, т. пл. 72° (из ацетона или хлф.). Аналогично получают моноэтиловый и монобутиловый эфиры пентаэритрита, представляющие собой густые, бесцветные масла, с т. кип. 188—192°. Продукты могут применяться для получения взрывчатых в-в, пластмасс и пластификаторов, а также в качестве желатинирующих в-в. А. Б.

7742 П. Способ выделения дипентаэритрита из смесей, содержащих пентаэритрит. Хензингер (Verfahren zur Gewinnung von Dipentaerythrit aus pentaerythrithaltigen Gemischen. Hensinger Wilhelm) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 913650, 18.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2072 (нем.)]

Фильтрат, содержащий дипентаэритрит (I), нагревают до повторного растворения I; р-р оставляют для спокойной кристаллизации, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водн. жидкостей. Чистый I применяют для получения пластмасс, пластификаторов и высокобризантных взрывчатых в-в. М. К.

7743 П. Двухатомные спирты (Di-hydric alcohols) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 698019, 7.10.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2487 (англ.)]

Реакцией 15%-ного водн. CH_2O и C_2H_2 при 93°, промотированной долгодействующим катализатором из Cu-ацетилида, нанесенным на силикагель с размером частиц 50—100 меш, получают 2-бутиндиол-1,4. Для получения катализатора к р-ру, содержащему 51 ч. $Cu(NO_3)_2$, 2,6 ч. Bi $(NO_3)_3$ и 4,64 ч. 7,1%-ной HNO_3, прибавляют 1000/ч. силикагеля, полученную смесь сушат при 107°, прокаливают при 370° до удаления NO^-_3-иона, а затем смачивают водой; обрабатывают 6—8%-ным нейтр. р-ром CH_2O 6 час. при 60° под давл. 5 *ат* инертного газа, и после обработки C_2H_2 при 70° получают Cu-ацетилидный катализатор. Продуктивность процесса увеличив. при поддержании катализатора в реакционной массе в форме суспензии. В. У.

7744 П. Получение эфирнозамещенных пентандиолов-1,5. Смит (Preparation of ether-substituted 1,5-pentanediols. Smith Curtis W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2704771, 22.03.55

2,4-диалкил-2-алкоксиметилпентандиол-1,5 получают действуя H_2 на р-р α,γ-диалкил-γ-алкоксиметил-β-

валеролактона при 175—275° и 18—350 *am* в присутствии 1—30% (от веса лактона) катализатора, содержащего тяжелый металл I, II, IV и VIII групп периодической системы, смеси этих металлов, их сплавы или их сульфиды, окислы или хромиты. Б. М.

7745 П. Производство глицерина (Production of glycerine) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 711657, 7.07.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2915, 463 (англ.)]

При получении глицерина из хлористого аллила гидролизом хлоргидрина в водн. р-рах применение эпихлоргидрина позволяет получить выход 10—15 вес. % вместо 2—5%-ного выхода, достигаемого при гидролизе дихлоргидрина. Н. П.

7746 П. Способ получения винил- и дивинилацеталей. Зидель, Ассал (Verfahren zur Herstellung von Monovinyl- und Divinyl-acetalen. Siedel Walter, Assal Mohamed). Пат. ГФР 895452, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 50, 11556 (нем.)]

Винилацетали ф-лы $H_2C{=}CHOCH(R)OR'$ и $H_2C{=}{=}CHOCH(R)OCH{=}CH_2$ получают отщеплением галоидоводорода от несимметричных β-галоидэтилацеталей, напр. от дл-(β-галоидэгилацегалей, ф-лы $XCH_2CH_2OCH(R)OR'$ или $XCH_2CH_2OCH(R)OCH_2CH_2X$, где X—галоид, R — H, алкил или арил, R' — алкил или арил. Р-цию проводят в р-рителях в присутствии щелочей. Метил-(β-хлорэтил)-формаль в изоамиловом спирте с KOH дает метилвинилформаль, т. кип. 62°/730 *мм*, выход 45%. Ди-(β-хлорэтил)-формаль образует дивинилформаль, т. кип. 85—88°/730 *мм*. Пропил-(β-хлорэтил)-формаль дает пропилвинилформаль, т. кип. 110—111°/730 *мм*. Аналогично реагируют и бромпроизводные. Продукты используются для получения полимеров. Ю. В.

7747 П. Способ получения сернокислых моноэфиров пентаэритридигалоидгидринов (Procédé de preparation de monoesters de l'acide sulfuerux des pentaerythrite-dihalogènehydrines). [Henkel et Cie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1060287, 31.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1170 (франц.)]

Для получения указанных эфиров на пентаэритридигалоидгидрины действуют $SOCl_2$, в частности, в присутствии р-рителей. О. С.

7748 П. Способ производства альдегидов (Process for the production of aldehydes) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 702014, 6.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 6, 720—721 (англ.)]

Альдегиды получают р-цией олефинов (I) с CO и H_2 в присутствии Co-катализатора (в начале р-р в I Co-соли высшей алифатич. к-ты, напр., Co-олеата, нафтената или стеарата) при 135—235° (150—190°) при давл. 105—315 *am* (175—245 *am*.). Непрореагировавший газ и неочищ. продукт, содержащий нерастворимые в масле Co-содержащие в-ва, нагревают 1—60 мин. (5—30 мин.) при 75—105° (95—120°) в реакционной зоне для превращения последних в $Co(CO)_4$, после чего охлаждают до 15—50°, отделяют жидкий продукт и часть его возвращают в цикл. В. У.

7749 П. Производство 2,4,4-триметилпентаналя. Гассон, Миллидж (Manufacture of 2,4,4-trimethyl-pentanal. Gasson Edward James, Millidge Alfred Frank) [The Distillers Co. Ltd]. Пат. США 2686205, 10.08.54

2,4,4-Триметилпентаналь получают р-цией 1,2-эпокси-2,4,4-триметилпентана с H_2SO_4, H_3PO_4 или *п*-толуолсульфокислотой в присутствии органич. жидкости, растворяющей эпоксисоединение и не смешивающейся с водой. Р-цию проводят в двухфазной системе при т-ре до 40° и конц-ии к-т 50—100%; H_2SO_4 конц-ии ~ 100% применяют в очень малых кол-вах (во избежание появления окраски). Б. М.

7750 П. Получение трихлорацетальдегида. Смитхёйсен, Эрбек (Production of chlorinated acetaldehydes from their acetal derivatives. Smithuysen Wilhelm C. B., Eerbeek Coenraad D. F.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 504186, 6.07.54

Трихлорацетальдегид получают р-цией при 50—100° уксусной к-ты с полученной хлорированием спирта смесью ацеталя и полуацеталя трихлорацетальдегида. Образующийся в ходе р-ции этилацетат отгоняют по мере его образования; трихлорацетальдегид выделяют дистилляцией. Н. П.

7751 П. Способ обработки жидких смесей, содержащих альдегиды. Тейлор (Treatment of liquid mixtures containing aldehydes. Taylor A. W. Ch.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 698279, 14.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 213 (нем.)]. Доп. к англ. пат. 655976, Chem. Zbl., 1952, 5813

Самопроизвольное испарение жидких смесей, содержащих альдегид, проводят непосредственно после их получения. В. У.

7752 П. Метилвинилкетон. Эдзаки (Methyl vinyl ketone. Ezaki Heihachi et al) [Marumiya Co.]. Япон. пат. 4469, 9.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9402 (англ.)]

К 6 *г* Al_2O_3, нагретым до 240—260°, прибавляют по каплям смесь 45 *г* $CH_3COCH_2CH_2OH$ и 4,5 *г* жидкого парафина. Из продукта с т. кип. 80—95° получают 34,8 *г* метилвинилкетона. Б. М.

7753 П. Способ стабилизации дикетена. Хицлер (Verfahren zur Stabilisierung von Diketen. Hitzler Fritz) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 890341, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9389 (нем.)]

К дикетену добавляют небольшое кол-во слабокислого в-ва, плохо растворимого или нерастворимого в дикетене, напр. безводн. сульфата слабого основания, H_3BO_3 или их смеси (1% прокаленного $CuSO_4$, 1% $MgSO_4$, 0,5% H_3BO_3). А. Б.

7754 П. Способ получения муравьиной кислоты из муравьинокислого кальция (Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure aus Calciumformiat) [Knapsack-Grieshaim A.-G.]. Пат. ГФР 906694, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 33, 7515 (нем.)]

HCOOH получают р-цией Ca-формиата с газообразным HCl, или газами, содержащими HCl, работая при низкой т-ре и в присутствии такого кол-ва воды, которое образующийся $CaCl_2$ может связать в виде кристаллизационной. Продукт выделяют из фильтрата перегонкой в вакууме, в частности, над Ca-формиатом (для удаления остающегося HCl). Н. П.

7755 П. Трихлоруксусная кислота (Trichloroacetic acid) [Monsanto Chemical Co.] Австрал. пат. 160906 17.02.55

Трихлоруксусную к-ту получают хлорированием смеси, содержащей 15—75% лед. CH_3COOH и 85—25% $(CH_3CO)_2O$. Б. Ц.

7756 П. Способ получения дикарбоновых кислот (Verfahren zur Darstellung von Dicarbonsäuren) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Австр. пат. 177767, 10.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9138 (нем.)]

Дикарбоновые к-ты, содержащие 5—40 вес. % эфиров 3-кетопимелиновой к-ты, получают карбонилированием C_2H_4 при т-ре ниже 120° (преимущественно 80—100°) и давл. >50 *am* (преимущественно 200—400 *am*) в присутствии скелетного Co-катализатора. А. Б.

7757 П. Способ получения ацетатов третичных спиртов жирного ряда Колдуэлл (Method for acetylating tertiary alcohols. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2685598, 3.08.54

Указанные ацетаты получают, суспендируя в соответствующем спирте катализатор (SiO_2 — Al_2O_3—ZrO_2,

SiO_2—Al_2O_3—ThO_2 или SiO_2—Al_2O_3—B_2O_3) и смешивая приготовленную суспензию с кетеном при 10—80°. Н. С.

7758 П. Способ получения эфиров ацетоуксусной кислоты (Procédé de préparation d'esters de l'acide acétylacétique) [Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1069532, 8.07.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1218 (франц.)]

Эфиры ацетоуксусной к-ты получают из дикетена и спиртов, проводя р-цию в присутствии щел. катализаторов при т-ре кипения смеси. О. С.

7759 П. Способ получения эфиров *бис*-(хлорметил)-малоновой кислоты. Коэн, Хит-Браун (Bis-chloromethylmalonic acid esters and process for the manufacture thereof. Cohen A., Heath-Brown B.) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 702766, 20.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 6, 741 (англ.)]

Эфиры *бис*-(хлорметил)-малоновой к-ты (I — к-та) общей ф-лы $(CH_2Cl)_2C(COOR)_2$ (R — алкил с 1—4 атомами С или $CH_2C_6H_5$) получают р-цией сложных эфиров ди-(оксиметил)-малоновой к-ты (II — к-та) с $SOCl_2$ в присутствии третичных органич. оснований. Постепенно прибавляют $SOCl_2$ к этиловому эфиру II в безводн. пиридине при 100—110°, нагревают до 120—130° и получают диэтиловый эфир I, выход 62,1%, т. кип. 73—76°/0,08 *мм*, n_D^{20} 1,4479; вместо пиридина можно применить диэтиланилин. Получены следующие диэфиры I (R — CH_3), т. кип. 60°/0,26 *мм*, 114—115°/12 *мм*, т. пл. 42—43°; (R — *н*-бутил), т. кип. 98—100°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,450; (R — бензил), т. кип. ~ 140°/1×10^{-5} *мм*, т. пл. 37—38°, n_D^{20} 1,542. Получены также эфиры II: диметиловый, т. пл. 79,5—80,5°; ди-*н*-бутиловый — бесцветное вязкое масло; дибензиловый — масло. В. У.

7760 П. Способ получения амидов. Елинек (Production of amides. Jelinek Charles F.) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 505781, 14.09.54

Амиды или тиоамиды получают р-цией ацеталей общей ф-лы $RCH(OR')_2$, где R — остаток углеводорода, R'-алкил, с NH_4-полисульфидами или смесями S с NH_4OH, первичными или вторичными аминами. В частности, амиды получают р-цией ацеталей низших спиртов с NH_4-полисульфидами или смесью S с водн. р-ром NH_3; тиоамиды получают р-цией спиртов со смесью S и амина, содержащего активный H, в безводн. среде. В. У.

7761 П. Гранулированная мочевина. Окада, Мацуда (Granulated urea. Okada Takuo, Matsuda Masahisa) [Oriental High Pressure Industries Co.]. Япон. пат. 3162, 7.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8257 (англ.)]

Расплавленную мочевину добавляют по каплям в минер. или растительное масло, т-ра которого по крайней мере на 15° ниже т-ры плавления мочевины; получают гранулированную мочевину, покрытую пленкой, защищающей от влаги. Е. Р.

7762 П. Способ получения монометилмочевины или симметричной диметилмочевины. Крафт, Шураньи (Verfahren zur Herstellung von Mono-bzw. symmetrischem Dimethylharnstoff. Kraft Kurt, Suranyi Laszlo) [Knoll A.-G.]. Пат. ГФР 896640, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 649 (нем.)]

Указанные в-ва получают, пропуская газообразный CH_3NH_2 через расплавленную мочевину в системе последовательно соединенных аппаратов, при 140—160° и молярном соотношении от 1 : 1 до 2 : 1 и более. Б. М.

7763 П. Способ получения симметрично замещенного производного мочевины. Кребс (Verfahren zur Herstellung eines symmetrisch substituierten Harnstoffderivates. Krebs Rudolf H.). Пат. ГФР 890952, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 608 (нем.)]

Амид *м*-нитро-*п*-метилбензойной к-ты сплавляют с Na-1-нафтиламин-4,6,8-трисульфонатом, восстанавливают плав до Na-1-(*м*-амино-*п*-метилбензоил)-нафтиламин-4,6,8-трисульфоната, последний сплавляют с симметричной ди-(*м*-бензоиламидо)-мочевиной и получают так называемый «германин». Б. М.

7764 П. Получение этилендинитрамина. Спейт (Preparation of ethylenedinitramine. Speaeth Charles Philip) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2684384, 20.07.54

Динитроэтиленмочевину гидролизуют до этилендинитрамина, нагревая ее с разб. водн. р-ром соли NH_4 (или щел. металла) и слабой к-ты. Б. М.

7765 П. Каталитический способ получения *бис*-(2-нитроксиэтил)-нитрамина. Кейсон (Catalytic preparation of bis(2-nitroxyethyl)nitramine. Cason James, Jr) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2686804,17.08.54

Усовершенствование способа синтеза *бис*-(2-нитроксиэтил)-нитрамина заключается в обработке нитрата диэтаноламина ангидридом низшей жирной к-ты в присутствии небольших кол-в бромида как катализатора. Н. П.

7766 П. Способ непрерывного получения аминов (Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Aminen) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швейц. пат. 292409, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6588 (нем.)]

Моно-, ди- и триалкиламины получают, пропуская пары первичного или вторичного спирта, содержащего в цепи 2—9 атомов С, с NH_3 и H_2 над Cu-катализатором при 240—300° и 10—25 *ат*. Применяют пористые катализаторы, содержащие Al и обработанные $Ba(OH)_2$. Таким образом, из спирта получают моно-, ди- и триэтиламины, аналогично получают моно-, ди и три-*н*-пропиламины и моно-, ди- и три-*н*-бутиламины. Б. М.

7767 П. Азеотропная дистилляция пропиламинов. Чаллис (Azeotropic distillation of propyl amines. Challis Anthony Arthur Leonard) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2691624 12.10.54

Выделение нормальных ди- и трипропиламинов из их смесей с *н*-C_3H_7OH и водой производят экстрактивной дистилляцией смеси с углеводородами (C_6H_6 или C_6H_{12}). Из куба колонны отбирают смесь аминов, в погон отходит азеотроп воды с углеводородом и *н*-C_3H_7OH. Погон конденсируют и отделяют органич. слой от водного. Водн. слой удаляют, а органич. слой возвращают на дистилляцию, продолжающуюся до полного удаления воды из смеси. Н. П.

7768 П. Четвертичные аммониевые соединения и способы их производства. Массер (Quaternary ammonium compounds and methods for their production. Musser David M.) [Onyx Oil and Chemical Co.]. Пат. США 2681342, 15.06.54

Алкоксиметиленовые четвертичные аммониевые соединения получают нейтр-цией третичного амина конц. HCl или безводн. HCl и р-цией образовавшегося хлоргидрата амина в безводн. условиях с низшим алифатич. спиртом и параформом. Н. Ш.

7769 П. Получение четвертичных аминов (Preparation of quaternary amines) [B. F. Goodrich Co., Англ. пат. 700094, 25.11.53 [J. Appl. Chem., 1954] **4**, № 4, 389—390 (англ.)]

Четвертичные азотистые соединения (бетаины) получают р-цией насыщ. алифатич. β-лактона, напр. β-пропиолактона, с третичным амином, напр. NRR′R″ (RR′ и R″ — алкил или оксиалкил), гексаметилентетрамином и др., лучше в р-рителе (вода, инертный органич. разбавитель), при температуре от — 30 до 100° в жидкой фазе. $N(CH_3)_3$ пропускают при перемешивании в р-р 36 *г* β-пропиолактона в 234 *г* CH_3CN при 10—15°, твердый осадок отделяют и перекристаллизовывают из спирта; получают метилбетаин 2-(диметиламино)-пропионовой (этан-1-карбоновой) к-ты. Е. К.

7770 П. Производство ненасыщенных нитрилов при помощи избирательного окисления. Хейгмейер (Production of unsaturated nitriles by selective oxidation. Hagemeyer Hugh J., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2701260, 1.02. 55

Низшие алифатич. насыщ. нитрилы превращают в ненасыщ. нитрилы с тем же числом атомов С, что и исходный нитрил, испаряя насыщ. нитрил и пропуская его пары при 300—800° совместно с O_2 над катализатором, содержащим благородные металлы (Ag, Cu, Au, Pt, Pd, Ru, Ir). Н. П.

7771 П. Стабилизация ненасыщенных нитрилов. Берленд (Stabilization of unsaturated nitriles. Burland Peter D.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2678944, 18.05.54

Для стабилизации ненасыщ. нитрилов к ним добавляют небольшое кол-во фенантролина. Б. Ц.

7772 П. Способ получения диацилцианидов. Ардис (Method for the preparation of diacyl cyanides. Ardis A. E.) [B. F. Goodrich Co.]. Англ. пат. 709580, 26.05.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, 84 (англ.)]

Диацилцианиды, в частности 1-ацетокси-1,1-дицианэтан, получают с хорошими выходами при обработке ангидрида $(RCO)_2O$ (R — алкил с 1—6 атомами С) HCN в паровой фазе при 150—600° (преимущественно при 225—370°) в присутствии абсорбирующих в-в, применяемых как катализаторы (активированная Al_2O_3) и третичного амина (триэтиламина). Р-р 8 ч. $(C_2H_5)_3N$ в 100 ч. $(CH_3CO)_2O$ испаряют и пропускают 17,8 ч. этого р-ра с 23 ч. HCN в 1 час над Al_2O_3 при 280—295°, после чего газообразный продукт конденсируют, нейтрализуют H_2SO_4, перегоняют и получают с выходом 44% 1-ацетокси-1,1-дицианэтан, который находит применение для произ-ва винилиденцианида. В. У.

7773 П. Получение ω-цианкарбоновых кислот (Production of ω-cyanocarboxylic acids) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 700856, 9.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 398 (англ.)]

Алифатические ω-цианкарбоновые к-ты получают нагреванием диамида, ω,ω′-дикарбоновой к-ты (или к-ты и NH_3 в соотношении 1 : 7) в присутствии моно- или дикарбоновых к-т или HBO_3 и (или) H_3PO_4 при 150—200°. Диамид адипиновой к-ты, адипиновую к-ту (I) и трикрезилфосфат нагревают при 250° 1 час. Продукт отгоняют в возможно более глубоком вакууме (<1,3 *мм* рт. ст.), причем происходит бурное выделение NH_3. I отфильтровывают и фильтрат разгоняют; получают 4-цианбутан-1-карбоновую к-ту, т. кип. 132°/1,5 *мм* (140/2,5 *мм* и 151—152°/5 *мм*), и небольшое кол-во динитрила I. Получена 8-цианоктан-1-карбоновая к-та, т. пл. 48,5—49,8°. Н. П.

7774 П. Получение ароматических изоцианатов в присутствии тетраметилмочевины. Томпсон (Aromatic isocyanate manufacture in the presence of tetramethylurea. Thompson Wallace W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2689861, 21.09.54

Усовершенствование способа получения ароматич. изоцианатов р-цией соответствующего ароматич. амина с $COCl_2$ состоит в том, что р-цию проводят в присутствии небольшого кол-ва тетраметилмочевины. Е. Р.

7775 П. Получение дитиобиурета. Лейн, Марш (Preparation of dithiobiuret. Lane Leslie C., Jr, Marsh Nat H.), [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 503786, 22.06.54

Дитиобиурет получают, обрабатывая водн. р-р циантиомочевины (начальный pH р-ра 8—10) при 60—100° (50°) сероводородом не менее 1 часа. Приведена схема процесса. Н. П.

7776 П. Способ получения новых тиосоединений. Куи, Квадбек (Verfahren zur Herstellung von neuen Thiolverbindungen. Kuhn Richard, Quadbeck Günter) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 893795, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3804 (нем.)]

Новые тиосоединения, являющиеся полупродуктами, получают р-цией этиленимина (I) с тиокарбоновыми к-тами. Р-цией I с тиоуксусной к-той синтезируют в-во с т. кип. 138—140°/7 *мм*, ацетильное производное которого кипит при 181—183°/15 *мм*; из I и тиобензойной к-ты получают в-во с т. пл. 71°. С. С.

7777 П. Получение тиоэфиров и (или) меркаптанов. Белл (Production of thioethers and/or mercaptans. Bell Richmond T.) [The Pure Oil Co.]. Канад. пат. 499215, 12.01.54

Вторичные и третичные меркаптаны (I) получают из олефинов (II), содержащих на конце цепи двойную связь и смешанных с перекисями в кол-ве, достаточном для ненормального присоединения сульфгидрильной группы к II, р-цией II с H_2S в безводн. среде в присутствии катализатора р-ции Фриделя — Крафтса. Индивидуальные меркаптаны или тиоэфиры получают из смеси двух изомерных II, отличающихся по строению друг от друга только тем, что в одном из них на конце имеется двойная связь в положении, соседнем с положением двойной связи второго II; смесь содержит также органич. перекиси в кол-ве, достаточном для изменения порядка присоединений сульфгидрильной группы к II в результате р-ции смеси с H_2S или меркаптанами в безводн. среде в присутствии катализатора при 35—125°. Из изомерных 2,4,4-триметил-1-пентена и 2,4,4-триметил-2-пентена получают I. Н. С.

7778 П. Способ производства этилен-*бис*-дитиокарбамата цинка. Луцинбул (Process for the manufacture of zinc ethylenbisditiocarbamate. Luginbuhl Christian B.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2690448, 28.09.54

Zn-этилен-*бис*-дитиокарбамат получают р-цией водорастворимой соли *бис*-дитиокарбаминовой к-ты с Zn-солью сильной минер. к-ты в водн. среде, поддерживая во время р-ции pH 1,5—6. Е. Р.

7779 П. Способ непрерывного сульфатирования органических веществ сульфатом хлоргидрина (Procédé de sulfonation en continu de produits organiques, à l'aide de chlorhydrine sulfurique) [Soc. An. d'Innovations Chimiques]. Франц. пат. 1069189, 5.07.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1218 (франц.)]

Непрерывное сульфатирование органич. в-в сульфатом хлоргидрина, в частности алифатич. спиртов, содержащих 6—20 атомов С, осуществляют диспергированием реагентов в инертной среде, способной одновременно разбавлять и удалять наиболее вредные составляющие по мере их образования. О. С.

7780 П. Способ непрерывного омыления сульфохлоридов. Заутер, Шурман, Имхаузен (Verfahren zur kontinuierlichen Verseifung von Kohlenwasserstoffsulfochloriden. Sauter Erwin, Schurrmann Siegfried, Imhausen Karl-Heinz) [Imhausen und Co. G. m. b. H. und Karl-Heinz Imhausen] Пат. ГФР 895290, 22.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 11, 2559—2560 (нем.)]

Сульфохлориды непрерывно омыляют щелочью в вертикальном реакторе. Непрерывное разделение по-

лученной смеси проводят в горизонтальном, постоянно заполненном аппарате для разделения, объем которого значительно больше объема реактора. Аппарат для разделения имеет удлиненную форму; введение омыляемых в-в и удаление сульфонатного р-ра и неомыленных в-в проводят на противоположных концах аппарата. Пример: омыление когазинсульфохлорида р-ром NaOH. М. К.

7781 П. Способ получения ε-аминокапроновой кислоты. Рихе, Хильгетаг (Verfahren zur Herstellung von epsilon-Aminocapronsäure. Rieche Alfred, Hilgetag Günter) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 4161, 27.10.54.

Способ получения ε-аминокапроновой к-ты из циклогексаноноксима (I) с последующим гидролизом лактама (II) отличается тем, что перегруппировку I в II и гидролиз II проводят в одну стадию при кипячении с 40—80%-ной (лучше с 70%-ной) H_2SO_4. Р-р 150 *кг* I в 100 *л* 90%-ной H_2SO_4 прибавляют в течение 1 часа к 200 *л* кипящей 70%-ной H_2SO_4; после этого реакционную массу разбавляют 350 *л* воды, кипятят еще 6 час., охлаждают и нейтрализуют ~220 *кг* CaO. Осадок отфильтровывают и р-р упаривают досуха. Выход аминокислоты 158 *кг*, т. пл. 201—202°. М. К.

7782 П. Способ получения продуктов конденсации, содержащих сложноэфирные группы. Рёссиг, Цорн (Verfahren zur Herstellung esterartiger Kondensationserzeugnisse. Rössig Lisa, Zorn Hermann) [Badische Anilin und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 912333, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2577 (нем.)]

Продукты конденсации, содержащие сложноэфирные группы, получают р-цией сульфогалоидангидридов с эфирами аминокарбоновых к-т (кроме эфиров гликоля) общей ф-лы RNHR″COOR′ (R — H, алкил, оксиалкил, сульфогруппа, ацил или сложноэфирная группа, R′ — остаток оксисоединения; R″ — алкил с 2 или больше атомами С) и в случае, если в полученных соединениях сульфамидная группа содержит H, замещают его органич. остатком. К эфиру ε-аминокапроновой к-ты и смеси нониловых спиртов с разветвленной цепью (смесь получена р-цией C_8-олефина с разветвленной цепью с CO и H_2) в присутствии нейтр. углеводородных масел и безводн. K_2CO_3 при размешивании постепенно приливают пентадексульфохлорид при т-ре не выше 50°, при 110—155° вводят под давлением окись этилена и, наконец, этерифицируют смесью к-т, полученных окислением смеси высших спиртов с разветвленной цепью, с т. кип. 180—250°, которые, в свою очередь, получают восстановлением CO под давлением. Продукты могут применяться в качестве масел при сверлении и резании металлов, а также для защиты от коррозии. В. У.

7783 П. Производство органических сульфонилгидразидов (Production of organic sulphonyl hydrazides) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 701145, 16.12.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 3, 122 (англ.)

Указанные в-ва получают действием смеси N_2H_4-соли, NaOH и избытка NH_3 на соответствующий сульфохлорид. Б. Ц.

7784 П. Соединения ряда силоксилилсилилметила. Хидзва, Нодзимото (Siloxylylsilylmethyl compounds. Hizwa Kaku, Nojimoto Eiji) [Sumitomo Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 330, 27.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11481 (англ.)]

19,5 *г* $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ (I), 53,5 *г* $([CH_3)_3Si]_2O$ (II) и 10 *мл* конц. H_2SO_4 взаимодействуют с выделением тепла; продукт оставляют на 12 час., промывают 20 *мл* воды, сушат над K_2CO_3, перегоняют и получают обратно 35,5 *г* II, т. кип. 99—101°, и 18 *г* $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_3$, т. кип. 179—181°. Аналогично из 35 *г* I, 18 *г* $[(C_2H_5)_3Si]_2O$ и 10 *мл* конц. H_2SO_4 получают 20 *г* $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2OSi(C_2H_5)_3$. Из 0,2 моля $(C_2H_5)_3SiCH_2Si(C_2H_5)_2OCH_3$ и 0,2 моля II получают 0,12 моля $(C_2H_5)_3SiCH_2Si(C_2H_5)_2OSi(CH_3)_3$. Е. Р.

7785 П. Способ получения порошкообразных силоксанов. Барри, Хук (Method of preparing powdered siloxanes. Barry Arthur J., Hook Donald E.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2676091, 20.04.54

Хлорсилан общей ф-лы R_nSiCl_{4-n} (R — алкил, содержащий ≤7 атомов С, C_6H_5 или H, причем на 1 атом Si не должно быть>1 атома H) смешивают с таким количеством инертного газа, чтобы кол-во паров хлорсилана в смеси было ≤80 об. %. Смесь паров обрабатывают подкисленной водой, при этом хлорсилан гидролизуется и силоксан выпадает в виде порошка. Н. П.

7786 П. Бис-аминоалкиленсилоксаны и их хлоргидраты (Bis-amino-alcoyl-siloxanes et leurs chlorhydrates) [Dow Corning Corp.]. Франц. пат. 1036716, 10.09.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 924 (франц.)]

Дисилоксан ф-лы $O[Si(CH_3)_2(CH_2)_nNH_2]_2$ получают при обработке в-ва состава $R(CH_3)_2Si(CH_2)_nNH_2(HCl)_x$ (R — CH_3 или C_6H_5, $n = 2—5$, $x = 0—1$) конц. H_2SO_4. В результате р-ции органич. радикал (R) отщепляется от атома Si и образуется соответствующий эфир серной к-ты, который после гидролиза и конденсации переходит в дисилоксан. Н. С.

7787 П. Способ получения асимметричного тетраалкилпирофосфата. Той (Method of making unsymmetrical tetraalkyl pyrophosphates. Toy Arthur Dock Fon) [Victor Chemical Works]. Пат. США 2683733, 13.07.54.

Асимметричный тетраалкилпирофосфат общей ф-лы $(RO)_2P(O)OP(O)(OR')_2$, гд R′ и R″ — отличные друг от друга низшие алкилы, получают р-цией диалкилхлорфосфата с диалкилфосфорной к-той в присутствии третичного амина. Алкилы, содержащиеся в диалкилфосфорной к-те, должны отличаться от алкильных групп диалкилхлорфосфата. Приведен график зависимости скорости гидролиза от строения продукта. Н. П.

7788 П. Способ получения тетраалкилмонотионопирофосфатов. Косолапов (Procéss for producing phosphate esters. Kosolapoff Gennady M.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 501896, 27.04.54

Указанные в-ва получают р-цией диалкилфосфорилхлорида с Na-диалкилтиофосфатом при т-ре ниже 100°, сопровождающейся отщеплением NaCl. В частности, тетраэтилмонотионопирофосфат получают р-цией практически эквивалентных кол-в диэтилфосфорилхлорида и Na-диэтилтиофосфата. Патентуется в-во ф-лы $(C_3H_7O)_2P(O)OP(S)(OC_2H_5)_2$. Н. С.

7789 П. Оловоорганические соединения и способ их получения (Organo-tin compounds and process of preparing same) [Metal and Thermit Corp.]. Англ. пат. 710224, 9.06.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 44, 10102 (нем.)]

Нагреванием смеси 1 моля $SnCl_4$ с 1 молем $(C_4H_9)_4Sn$ при 135—225° получают смесь $(C_4H_9)_2SnCl_2$, $C_4H_9SnCl_3$ и $(C_4H_9)_3SnCl$. От смеси под вакуумом отгоняют погон, содержащий $(C_4H_9)_2SnCl_2$ и $C_4H_9SnCl_3$, из которого последний выделяют дистилляцией и возвращают в р-цию. Аналогично получают $(C_6H_5)_2SnCl_2$. Н. П.

7790 П. Способ получения мономерных оловоорганических диалкоксидов. Мак, Паркер (Method of preparing monomeric organotin dialkoxides. Mack Gerry P., Parker Emery) [Advance Solvents and Chemical Corp.] Пат. США 2700675, 25.01.55.

Композиции, содержащие мономерные оловоорганич. диалкоксиды и практически свободные от галонда, получают р-цией диалкилоловогалогенида со стехиометрич. кол-вом алкоголята щел. металла спирта,

содержащего ⩽ 4 атомов С, в безводн. среде при т-ре ниже 20° с последующим отделением выпавшего галогенида щел. металла и отгонкой р-рителя при пониженном давлении и в совершенно безводн. условиях. Б. Ф.

7791 П. Получение циклоолефиновых соединений. **Рид** (Production of cyclo-olefinic compounds. Reed Hugh Wilma Boulton) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Пат. США 2686209, 10.08.54

Циклоолефиновые соединения, содержащие в кольце 8 атомов С, получают путем контактирования при повышенной т-ре диолефинового соединения, имеющего открытую цепь и сопряженные двойные связи, с катализатором общей ф-лы $[(RO)_3P]_x\ Ni(CO)_{4-x}$, где R — органич. радикал, $x = 1-2$. Б. Ц.

7792 П. Окисление циклоалканов воздухом. **Галло, Морреллл** (Air oxidation of cycloalkanes. Gallo S. George, Morrell Charles E.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2675407, 13.04.54

Окисление циклоалканов газом, содержащим O_2, при 100—200° проводят в жидкой фазе в присутствии *трет*-C_4H_9OH (0,1—3 ч. спирта на 1 ч. циклоалкана). Б. М.

7793 П. Способ получения альдоксимов и кетоксимов. **Кётниг, Клопфер** (Verfahren zur Herstellung Aldoximen und Ketoximen. Köthnig Martin, Klopfer Oskar) [VEB Leuna-Werke «Walter Ulbricht»]. Пат. ГДР 7972, 30.10.54.

Способ состоит во взаимодействии алифатич. или алициклич. нитросоединений с жидким NH_3 при повышенном давлении в присутствии катализаторов, а также в присутствии H_2 под давлением, при котором NH_3 остается жидким. В качестве катализаторов пригодны слабые катализаторы гидрирования, в особенности металлы подгруппы Cu I группы периодической системы, в частности, Cu и ее соединения, как в твердом состоянии, так и в виде суспензии или р-ра в органич. р-рителе; можно применять также сульфиды Ni и Mo. Желательно работать при 100—150 *ат* и 80—130°. Р-цию можно проводить в среде р-рителя, для этой цели особенно пригоден C_6H_{12}. Выход чистых оксимов 80—90%. Оксимы с длинной цепью служат полупродуктами в произ-ве пластич. масс и синтетич. волокон; оксимы с короткой цепью, не представляющие интерес для указанных целей, могут быть легко гидролизованы в соответствующие альдегиды или кетоны. В 7-литровом автоклаве растворяют 0,772 *кг* $C_6H_{11}NO_2$ в 1,8 *л* C_6H_{12}, добавляют 50 *г* Cu-порошка, 1,2 *л* жидкого NH_3 вводят под давлением H_2 и смесь нагревают 6 час. при 100° (давление в автоклаве достигает 150 *atm*). После фильтрации и отгонки р-рителя остается 0,63 *кг* неочищ. оксима, который перегоняют при 10 *мм* рт. ст. В начале отгоняют кетоны (1—2%); при 105° перегоняют чистый циклогексаноноксим (0,56 *кг*, 82% теор.), т. пл. 89°. Бекмановской перегруппировкой оксим переводят в ε-аминокапролактам. Аналогично получены пропанальдоксим, гидролизуемый разб. HCl в реакционной смеси в C_2H_5CHO, и гептаноноксим (бесцветная вязкая жидкость с т. кип. 88°/65 *мм*), гидролизуемый HCl в гептанон (99% теор.) и хлоргидрат гидроксиламина (96% теор.) Я. К.

7794 П. Способ получения диаминодициклогексилметана и его гомологов. **Зиглиц, Вульф** (Verfahren zur Herstellung von Diaminodicyclohexylmethanen und ihren Homologen. Sieglitz Adolf, Wulff Otto) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 875653, 4.05.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2536—2537 (нем.)]

Диаминодициклогексилметан и его гомологи получают гидрированием диаминодифенилметана и его гомологов H_2 в присутствии нанесенной на ZnO смеси Ni и одного или нескольких металлов (Th, U, Al, Ce, Cr, Mn, Fe, Ag, Cu, благородные металлы) или их окислов, являющихся активаторами, лучше с добавлением соединений щел. или щел.-зем. металлов, а также в присутствии NH_3. 4,4′диаминодифенилметан при гидрировании H_2 (200—220°/350—500 *ат*) в присутствии катализатора, полученного осаждением смеси Zn-, Ni- и UO_2-нитратов при 70—80° содой и восстановлением осадка при 300° в токе H_2, дает смесь стереоизомерных 4,4′-диаминодициклогексилметанов, выход выше 80%, т. кип. 140—145°/0,2 *мм*, т. пл. 50—55°, растворим в воде и петр. эф., образует карбонат и может титроваться HCl. Аналогично получают: из 3,3′-диаминодифенилметана — 3,3′-диаминодициклогексилметан, т. кип. 139—145°/0,2 *мм*; из 4,4′-диамино-2,2′-диметилдифенилметана — 4,4′-диамино-2,2′-диметилдициклогексилметан, т. кип. 146—154°/0,2—0,25 *мм*; диаминотетраметилдициклогексилметан; из — 4,4′-диаминодифенилдиметилметана (см. герм. пат. 399149)— 4,4′-диаминодициклогексилдиметилметан, т. кип. 145—153°/0,25—0,35 *мм*, т. пл. 55° (размягчается при 25°); из 4′,4′′-диаминодифенил-1,1-циклогексана — 4′,4′′-диаминодициклогексил-1,1-циклогексан, т. кип. 178—185°/0,3 *мм*, т. пл. 74—86° (размягчается при 55°). Производные диаминодициклогексилметана применяют в качестве полупродуктов для пластмасс, пластификаторов и вспомогательных текстильных веществ. В. У.

7795 П. Способ получения метансульфонатов. **Зальцер, Аухаген** (Verfahren zur Herstellung von Methansulfonaten. Salzer Walter, Auhagen Ernst) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 902736, 28.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9145 (нем.).

Соединения, обладающие реакционноспособным атомом Н, обычным путем, р-цией с HCHO и вторичными аминами, превращают в основания Манниха; последние вводят во взаимодействие с солями сернистой к-ты. Из 2-(диметиламинометил)-циклогексанона с $NaHSO_3$ в CH_3OH при нагревании получают Na-циклогексанон-2-метилсульфонат; из диметиламинобутанона — Na-бутан-2-он-4-сульфонат; из 1-диметиламинометил-2-оксинафталина — Na-2-оксинафталин-1-метансульфонат; из пиперидинопропиофенона — Ва-бензоилэтансульфонат. В-ва являются полупродуктами. А. Б.

7796 П. Производство *п*-ксилола (Production of para-xylene) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 695583, 12.08.53 [Petroleum, 1954, **17**, № 7, 269 (англ.)]

м-Ксилольную фракцию контактируют с катализатором (окисью или сульфидом металла группы хрома) при 425—620° и 5,25—14 *ат* в присутствии H_2. Носителем катализатора может быть Al_2O_3, SiO_2 и др. Б. Ц.

7797 П. Способ выделения ароматических соединений. **Тейкл, Паттерсон** (Aromatic recovery process. Teykl Irvin F., Patterson James S.) [Pan American Refining Corp.]. Пат. США 2698831, 4.01.55

В способ выделения чистого ароматич. соединения (АС) из паров смеси углеводородов, кипящих в узких пределах, экстрагированием жидким фенольным р-рителем внесено улучшение, которое заключается в том, что к смеси части циркулирующего р-рителя (с не менее, чем равным по весу кол-вом чистого АС) добавляют значительное кол-во воды при т-ре ниже той, при которой р-ритель растворяется в воде; полученную таким образом водн. смесь выдерживают при такой т-ре, чтобы смесь расслоилась; верхний слой (р-ритель и растворенное АС) подвергают дальнейшей циркуляции для регенерации р-рителя, а нижний слой, содержащий примеси, отбрасывают. Приведена технологич. схема. О. С.

7798 П. Дегидрирование углеводородов, содержащих алкилциклопентановое кольцо. Пайнс, Ипатьев (Dehydrogenation of hydrocarbons containing an alkylcyclopentane ring. Pines Herman, Ipatieff Vladimer N.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2706208, 12.04.55

Ароматический углеводород получают дегидрированием углеводорода, имеющего алкилциклопентановую группу, в присутствии дегидрирующего агента, содержащего Pt, и галоидалкила, с последующим выделением углеводорода, имеющего арильную группу. Б. Ц.

7799 П. Фенол и ацетон (Phenol and acetone) [Soc. Des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Австрал. пат. 156914, 24.06.54

Взаимодействием гидроперекиси кумола с $HClO_4$ при повышенной т-ре в присутствии некоторого кол-ва фенола, вводимого до начала р-ции, получают фенол и ацетон. И. Ш.

7800 П. Применение углекислого натрия при окислении кумола. Джорис (Sodium carbonat in cumene oxidation. Joris George G.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2681936, 22.06.54

Усовершенствование способа окисления кумола элементарным O_2 до гидроперекиси состоит в том, что процесс ведут в присутствии твердого Na_2CO_3 при 90—130°. Б. М.

7801 П. Выделение практически чистого фенола из продуктов разложения гидроперекиси изопропилбензола. Армстронг, Бьюли, Кук (Recovery of substantially pure phenol from decomposed isopropylbenzene hydroperoxide. Armstrong Godfrey P., Bewley Thomas, Cooke Maurice D.) [The Distillers Co. Ltd]. Канад. пат. 507549 23.11.54

Выделение практически чистого фенола ректификацией ведется таким образом, чтобы фенол отходил в погоне и частично оставался в жидкости для предохранения от дегидратации присутствующего фенилдиметилкарбинола. Для этого, в зависимости от состава исходной смеси, ректификацию приводят при различном давлении. При соотношении в смеси «фенол : фенилдиметилкарбинол» $\geqslant 5:1$ ректификацию ведут при атмосферном давлении, при соотношении $\geqslant 0{,}7:1$ — под давл. 10 *мм.* рт. ст. Приведена технологич. схема. Н. П.

7802 П. Выделение фенолов фракционированной перегонкой (Separation of phenols by fractional distillation) [Vulcan Chemical Co., Ltd]. Англ. пат. 708925, 12.05.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8523 (англ.)]

Фенолы выделяют из узкокипящих фракций фракционированной азеотропной дистилляцией. Описано выделение 2,4-диметилфенола из крезольной фракции (т. кип. 201—202°) и 2,4,6-триметилфенола (мезитола) из ксиленольной фракции (т. кип. 220—225°). Продукты в дальнейшем могут быть подвергнуты перегонке при атмосферном давлении. Е. Р.

7803 П. Алкилирование фенолов. Оффут (Alkylation of phenols. Offutt William C.) [Gulf Research and Development Co.]. Пат. США 2684389, 20.07.54

Для алкилирования фенола или моноалкилфенола в диалкилфенолы исходное в-во, стекающее вниз по алюмосиликатному катализатору, вводят в соприкосновение с поднимающимся противотоком олефином при соотношении 2—4 моля олефина на 1 моль фенола, т-ре 120—180° и давл. 17,5—24,5 *am.* Б. М.

7804 П. Каталитическая изомеризация метилзамещенных фенолов. Гуд, Холзман (Catalytic isomerization of methyl substituted phenols. Good George M., Holzman George) [Shell Development Co.]. Пат. США 2678337, 11.05.54

Газообразный метилзамещенный фенол обрабатывают по крайней мере эквимолекулярным кол-вом H_2 в присутствии Al_2O_3, обладающей большой адсорбционной способностью и обработанной HF-к-той (Al_2O_3 должна содержать $< 5\%$ F) при давл. $< 0{,}35$ *am* и т-ре 425—525°. Б. Ц.

7805 П. Получение простых виниларилових эфиров фенолов. Уилкинсон, Миллер (Production of vinyl aryl ethers. Wilkinson Joseph M., Miller Edgar S.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2695920, 30.11.54

Процесс получения виниловых эфиров фенолов ф-лы $CH_2{=}CHOR$ (R — ароматич. радикал) состоит в нагревании устойчивого к действию щелочей одноатомного фенола с 25—30 вес. % KOH в присутствии смеси $CH \equiv CH$ и C_2H_2 при 175—190° и давл. $\leqslant 15$ *am.* А. Д.

7806 П. Кислотный катализ этерификации фенола триалкилфосфатами. Белл (Acid catalysis of phenol etherifications with trialkylphosphates. Bell Alan) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2683748, 13.07.54

Алкиловый эфир фенола получают нагреванием фенола с триалкилфосфатом в присутствии кислого катализатора (H_3BO_3, BF_3, BF-эфират, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$). Б. Ц.

7807 П. Усовершенствования способа производства тимола и ментола (Perfectionnements à la préparation du thymol et du menthol) [Soc. de Produits Chimiques Industriels]. Франц. пат. 1057249, 5.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1172 (франц.)]

Конденсируют алкилфенолы и кетоны и гидрируют полученные в-ва или продукты их термич. разложения. О. С.

7808 П. Производство диоксиароматических соединений. Райт (Production of dihydroxyaromatic compounds. Wright R. B.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 695807, 19.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 15, 8823 (англ.)]

Пирокатехин получают с выходом $> 70\%$, обрабатывая *o*-дихлорбензол 2,5—3 молями 2—3,5 н. $Ba(OH)_2$ (или $BaCl_2$ и NaOH) при 200—250° и 50—100 *am* в течение 2—4 час. в присутствии CuO (катализатор) в футерованном Cu автоклаве. Может быть использован также дибром- или дииодбензол. Н. П.

7809 П. Способ получения бромгидрохинона. Хеббелинк (Procédé de préparation de bromehydroquinone. Hebbelynck Marcel F. M.) [Luxema Soc. An.]. Франц. пат. 1060371, 1.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1171 (франц.)]

На жидкость, содержащую гидрохинон (р-р гидрохинона или смеси гидрохинона и *n*-хинона в уксусной к-те или суспензию хингидрона в уксусной к-те), действуют Br_2, после чего р-р концентрируют под вакуумом при 50—60° до почти полного удаления уксусной к-ты. О. С.

7810 П. Способ получения нового производного иминодикарбоновой кислоты (Verfahren zur Herstellung eines neuen Iminodicarbonsäurederivates) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 292453, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3767 (нем.)]

При взаимодействии 1 моля фенолфталеина, 4 молей иминодиуксусной к-ты и 4 молей CH_2O в водно-щел. р-ре при 60—70° получают бесцветный трудно растворимый в воде порошок, который может найти применение для анализа как индикатор. С. С.

7811 П. Устранение запаха фенолов. Ченичек (Deodorizing phenols. Chenicek Joseph A.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2704724, 22.03.55

Для устранения запаха 2-*трет*-алкил-4-алкоксифенола к нему добавляют 0,015—0,04 вес. % ванилина. Б. Ц.

XUM

7812 П. Получение ароматических альдегидов из окиси углерода. Грешам, Тейбет (Preparation of aromatic aldehydes from CO. Gresham William Franklin, Tabet Georges Elias) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 492608, 5.05.53

Смесь ароматич. углеводородов и CO подвергают при т-ре от —80 до +50° и повышенном давлении действию безводн. $HF \cdot BH_3$ и выделяют ароматич. альдегид из реакционной смеси. В указанных условиях из $C_6H_5CH_3$ и CO (в частности, 0,5 моля $C_6H_5CH_3$, 0,75 моля HF и 0,75 моля BF_3 при т-ре от —18 до +2° и 75—710 *ат*) получают *п*-толуиловый альдегид, а из $C_{10}H_8$ и CO в присутствии эквимолекулярных кол-в HF и BF_3 при т-ре от —50 до +20° и повышенном давлении получают α-нафтойный альдегид. Я. К.

7813 П. Получение кетонов. Нодзаки (Ketone compounds. Nozaki Hajime, et al.) [Wako Pure Drug Industries Co.]. Япон. пат. 3474, 22.07.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 4023 (англ.)]

CH_3MgJ (из 42,6 *г* CH_3J и 7,5 *г* Mg) в 100 *мл* эфира обрабатывают 15 *г* $(C_6H_5)_2CHCN$, 12 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в 50 *мл* толуола, эфир отгоняют, остаток нагревают 5 час. при 110°, выливают в ледяную воду, подкисляют HCl, толуол отгоняют с паром и остаток кипятят 2,5 часа, экстрагируют C_6H_6 и после перегонки получают 15 *г* $(C_6H_5)_2C(CH_2C_6H_5)COCH_3$, т. кип. 255—260°/15 *мм*, т. пл. 64° (из CH_3OH). Аналогично получают: $(C_6H_5)_2C(CH_3)COCH_3$, т. кип. 168—172°/11 *мм* (оксим, т. пл. 151,5°); $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(CH_3)COCH_3$, т. кип. 225—230° 5 *мм* (оксим, т. пл. 185—186°); $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(C_2H_5)COC_2H_5$, т. кип. 225—233°/4 *мм*; $(n\text{-}CH_3COOC_6H_4)_2C(C_2H_5)COC_2H_5$, т. пл. 89°; $(CH_3)_2NCH_2CH_2C(C_6H_5)_2COC_2H_5 \cdot HCl$, т. пл. 168—169°; $(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2C(C_6H_5)_2COC_2H_5$, т. пл. 79—81° (хлоргидрат, т. пл. 228—229°. В. У.

7814 П. *п*-Ацилоксистиролы и промежуточные продукты для их получения. Оверберг ер (*p*-Acyloxystyrenes and intermediates therefor. Overberger Charles G.) [L. A. Dreyfus Co.]. Пат. США 2687422, 24.08.54

п-Ацилоксистиролы получают ацетилированием *п*-оксикоричной к-ты и декарбоксилированием образовавшейся *п*-ацилоксикоричной к-ты (ацил — остаток жирной к-ты, содержащей ⩾ 3 атомов C). Б. Ф.

7815 П. Способ получения 2,2′,4,4′-тетраоксибензофенона. Унн, Хок (Process of preparing 2,2′, 4,4′-tetrahydroxybenzophenone. Wynn Robert W., Hoch Paul E.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2694729, 16.11.54

Для получения 2,2′,4,4′-тетраоксибензофенона сначала добавляют по каплям 2 моля диметилового эфира резорцина к смеси 1 моля $COCl_2$ и 1 моля $AlCl_3$ в среде хлорированного алифатич. или ароматич. углеводорода при 30—40°, затем смесь нагревают до 65—80°, охлаждают до 40°, добавляют еще 2—3 моля $AlCl_3$, снова нагревают до 70°, обрабатывают разб. HCl и отфильтровывают целевой продукт. Е. Р.

7816 П. Способ производства концентрированных растворов солей алкилхлорфеноксиуксусных кислот (Procédé pour la fabrication de solutions concentrées de sels des acides alcoylchlorphénoxyacétiques) [Solvay et Cie.]. Франц. пат. 1046240, 4.12.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 3, 539 (франц.)]

Получают нерастворимые соли алкилхлорфеноксиуксусных к-т и щел.-зем. металлов, отделяют растворимые в воде примеси и очищ. нерастворимые соли переводят в растворимые соли щел. металла или аммония обменной р-цией с гидроокисью или карбонатом щел. металла или аммония. Я. К.

7817 П. Способ получения производных бензиловой кислоты. Массе (Process for the manufacture of a benzilic acid derivative. Masset Edouard T.) [Hoffmann-La Roche Ltd]. Канад. пат. 501660, 20.04.54

Ацетиламид α-ацетоксидифенилуксусной к-ты получают р-цией амида бензиловой к-ты с 2 молями $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO . Б. Ц.

7818 П. Способ выделения изофталевой и терефталевой кислот из их смесей. Толенд (Process of separating isophthalic and terephthalic acids from mixtures thereof. Toland William G. J.). [California Research Corp.]. Пат. США 2684382, 20.07.54

Изофталевую и терефталевую к-ты выделяют из их смесей путем перемешивания смеси фталевых к-т с водн. H_2SO_4 (конц-ия не менее 70 вес. %) при т-ре, по крайней мере, 10° с последующим отделением твердой фазы. Б. Ц.

7819 П. Производство фталевого ангидрида и получение стойкого против истирания флюидизированного катализатора для этого производства. Фьюгейт, Трайбит (Production of phthalic anhydride and abrasion-resistant fluid catalyst therefor. Fugate Wesley O., Tribit Samuel W.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2698330, 28.12.54

Фталевый ангидрид получают пропусканием через флюидизированный катализатор при 330—370° смеси паров $C_{10}H_8$ (1—2 мол. %) и воздуха (98—99%). Катализатор на 40—75 вес. % состоит из прокаленного силикагеля, пропитанного K_2SO_4 (20—50 вес. %), 3—25 вес. % V-окиси, 0,05—5,0 вес. % окиси Ag или Ce (% % от веса прокаленного катализатора). Приведена схема аппарата. Н. П.

7820 П. Производство моноциклических поликарбоновых кислот (Manufacture of monocyclic polycarboxylic acids) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik Ges.]. Англ. пат. 693262, 24.06.53 [Abridgms Specifics of Invents. Group IVb, 322 (англ.)]

Бензолполикарбоновые к-ты (I) получают обработкой HNO_3 при повышенной т-ре горючих ископаемых, либо их карбонизированных остатков (напр., длиннопламенных углей или их кокса, полученного при низкой т-ре). Продукт р-ции после отгонки остаточной HNO_3 дигерируют водой и, после отделения нерастворимых в-в, р-р обесцвечивают активированным углем или отбеливающими в-вами, которые не дают остатка (напр., H_2O_2 или Cl_2) и упаривают. Образующиеся в процессе р-ции ароматич. нитросоединения (напр., пикриновая к-та) могут быть удалены из водн. р-ра экстракцией органич. р-рителями, в которых I нерастворимы (напр., C_6H_6, $CHCl_3$). После отгонки воды остаток дегерируют органич. р-рителем, напр. низкокипящим кетоном, в котором нерастворимы главным образом минер. примеси. Селективное действие р-рителя может быть увеличено прибавлением к нему низкокипящего хлорированного углеводорода ($CHCl_3$ или CCl_4). I могут быть очищены этерификацией низкокипящими спиртами и перегонкой. Если в качестве сырья взят антрацит с содержанием летучих в-в ⩾ 19%, то следует предварительно подвергнуть его окислению обработкой воздухом или другими окисляющими газами при 200—300°. Этим методом получены смеси к-т, содержащие тримеллитовую, пиромеллитовую, меллофановую, гемимеллитовую, бензолпентакарбоновую, фталевую и янтарную к-ты, охарактеризованные в виде их метиловых эфиров. М. Л.

7821 П. Восстановление ароматических азотсодержащих соединений. Согн (Reduction of aromatic nitrogen compounds. Sogn Allen Walter) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2684358, 20.07.54

Восстановление алкоголятами металлов ароматич. азотистых соединений, содержащих связанный с ядром

атом N, находящийся в степени окисления более высокой, чем гидразо-форма, проводят в присутствии хиноидного оксинафталинового соединения, промотирующего восстановление. Б. М.

7822 П. Способ получения тринитроспиртов и их сложных эфиров (Process for producing trinitroalcohols and esters thereof) [Nitroglycerin Aktiebolag]. Англ. пат. 698138, 7.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 10, 5884 (англ.)] Доп. к швед. пат. 135832

Реакцией C_6H_5CHO и $CH(NO_3)_3$ в $(CH_3CO)_2O$ получают $C_6H_5CH(OCOCH_3)_3$; $C(NO_3)_3$; р-цией $C_6H_5COC_6H_5$ и $CH(NO_3)_3$ в $(CH_3CO)_2O$ получают $(C_6H_5)_2C(OCOCH_3)$-$C(NO_3)_3$. Б. Ц.

7823 П. Получение хлорпроизводных 2,4,6-тринитробензола. Фёйер, Харбан (Production of chloro-2,4,6-trinitrobenzenes. Feuer Henry, Harban Arthur A.) [Purdue Research Foundation]. Пат. США 2679538, 25.05.54

Для получения хлорпикрилхлорида суспензию пиридиновой соли 2,4,6-тринитрорезорцина в ацетоне или метилэтилкетоне обрабатывают избытком $COCl_2$ при 30—60°. Н. П.

7824 П. Способ получения производных 4,4′-диаминостильбена. Хентрих, Энгельбрехт (Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen des 4,4′-Diaminostilbens. Hentrich Winfried, Engelbrecht Heinz-Joachim) [Deutsche Hydrierwerke A.-G]. Пат. ГФР 894114, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2778 (нем.)]

4,4′-диаминостильбен, замещ. в положениях 2,2′ группой $-SO_2NHSO_2R$, где R — алкил, циклоалкил, арил или аралкил, обрабатывают ацилирующими агентами, содержащими ароматич. радикалы и при ацилировании переводящими аминогруппы в замещ. карбамидные, уретановые, мочевинные, тиомочевинные или гуанидные группы, в частности, арилкарбоновыми к-тами и их функциональными производными, ариловыми эфирами хлоругольной к-ты, хлорангидридами арилкарбаминовых к-т, арилизо- или арилизотиоцианатами или карбодиарилимидами. Указанные ацилирующие агенты могут содержать NO_2-группы, которые восстанавливают в NH_2-группы и ацилируют. Na_2-соединение 2,2′-ди- (сульфометилсульфонимид)-4-4′-диаминостильбена (I) и хлорангидрид 1-нафтойной к-ты дают в присутствии 10 н. NaOH Na_2-соединение 2,2′-ди-(сульфометилсульфонимид) - 4,4′ - ди-(1-нафтилкарбамидо)-стильбена [*о*-$(CH_3SO_2NNaSO_2)$-*п*-(α-$C_{10}H_7CONH$)-$C_6H_3CH=$]$_2$. Na_2-соединение 2,2′-ди-(сульфобутилсульфонимид)-4,4′-диаминостильбена дает с фенилизоцианатом Na_2-соединение 2,2′-ди-(сульфобутилсульфонимид) 4,4′-ди-(фенилмочевино)-стильбена [*о*-$(C_4H_9SO_2NNa$-$SO_2)$-*п*-$(C_6H_5NHCONH)C_6H_3CH=$]$_2$. Р-цией I с 3-нитробензоилхлоридом и последующим восстановлением и бензолированием продукта получают Na_2-соединение 2,2′-ди - (сульфометилсульфонимид)-4,4′-ди-(*м*-бензамидофенилкарбамидо)-стильбена [*о*-$(CH_3SO_2NNaSO_2)$-*п*-(*м*-$C_6H_5CONHC_6H_4CONH)C_6H_3CH=$]$_2$. Соединения поглощают УФ-лучи и применяются для пропитки упаковочных материалов из бумаги, картона, древесной шерсти, древесной муки, стружек, лент или листов из производных целлюлозы, желатины или синтетич. смол, в частности, для упаковки светочувствительных пищевых продуктов. Я. К.

7825 П. Способ получения нитрилов (Verfahren zur Herstellung von Nitrilen) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Швейц. пат. 291502, 16.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8221 (нем.)]

Нитрилы получают р-цией галоидированных в боковой цепи жирноароматич. углеводородов с цианидами щел. металлов в присутствии 0,5—5% иодида металла (лучше щелочного) и инертного органич. р-рителя, в котором взятый цианид растворим хотя бы частично (0,1—1%), напр. в присутствии алифатич. или алициклич. кетона. Из 50 *г* хлористого бензила в 250 *мл* ацетона и 39 *г* NaCN с 2,5 *г* NaJ, нагревая смесь 24 часа при 100°, получают 50,6 *г* (94%) фенилуксусной к-ты, т. пл. 75—76°. Таким же образом получают анизилцианид (4-метоксибензилцианид) с т. кип. 147—150°/12 *мм*; пиперонилцианид (3,4-метиленидиоксибензилцианид), который омылением ~ 10%-ным NaOH превращают в гомопиперониловую к-ту с т. пл. 128—129°; вератрилцианид (3,4-диметоксибензилцианид) с т. кип. 140°/1 *мм*; 3-фтор-4-метоксибензилцианид (т.кип. 158°/10 *мм*, т. пл. 45—46°); 9-цианметилфенантрен, дающий при омылении NaOH 9-фенантрилуксусную к-ту; 1-цианметил-2-метилнафталин (т. кип. 155°/0,3 *мм*, т. пл. 77°). А. Б.

7826 П. Производство ароматических динитрилов. Ферстандиг (Production of aromatic dinitriles. Ferstandig Louis L.) [California Research Corp.]. Пат. США 2678941, 18.05.54

Для превращения изофталевой к-ты в изофталонитрил и одновременного предотвращения образования *м*-цианбензойной к-ты, изофталевую к-ту вводят в реакцию с NH_3 при температуре не выше 310°. Б. Ц.

7827 П. Способ получения дицианстильбенов. Толенд (Process for preparing dicyanostilbenes. Toland William G., Jr) [California Research Corp.]. Пат. США 2688631, 7.09.54

Дицианстильбены получают дегидрированием замещенных в ядре циантолуолов с одновременной димеризацией их по CH_3-группе, при 95—650°, в присутствии S. Процесс ведут до прекращения выделения H_2S. Б. М.

7828 П. Производство ароматических цианкарбоновых кислот. Ферстандиг (Production of cyanoaromatic carboxylic acids. Ferstandig Louis L.) [California Research Corp.]. Пат. США 2678942, 18.05.54

Для превращения изофталевой к-ты в *м*-цианбензойную к-ту и одновременного предотвращения образования изофталонитрила, изофталевую к-ту вводят в р-цию с NH_3 при т-ре выше 340°. Б. Ц.

7829 П. Метод получения замещенных арилвинилсульфонов. Кренцлейн, Хейна, Шумахер (Verfahren zur Herstellung von substituierten Arylvinylsulfonen. Kränzlein Georg, Heyna Johannes, Schumacher Willy) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 875201, 30.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 12803 (англ.)]

Арилвинилсульфоны общей ф-лы $CH_2=CHSO_2RNO_2$, где R — арилен, получают взаимодействием 1 моля 2-оксиэтиларилсульфона с 1 молем HNO_3 в H_2SO_4 с последующей обработкой реакционной массы щел. агентами. 186 вес. ч. $C_6H_3SO_2CH_2CH_2OH$ растирают в течение 1 часа с 300 объемн. ч. 100%-ной H_2SO_4 при 60—70°. Затем массу охлаждают до 0°—10° и добавляют нитрующую смесь (63 вес. ч. 100%-ной HNO_3 и 147 вес. ч. конц. H_2SO_4), перемешивают 1 час, выливают в смесь льда с водой, содержащей NaOH. Продукт выделяют и промывают водой. Получают 198 вес. ч. $3\text{-}NO_2C_6H_4SO_2CH=CH_2$, т. пл. 108—109° (из CH_3OH). Этим способом получены следующие $RSO_2CH=CH_2$ (указаны R): 4,3-$CH_3(NO_2)C_6H_3$, т. пл. 61° (из CH_3OH); $NO_2C_{10}H_6$ (смесь изомеров); 4,3-$Cl(NO_2)C_6H_3$, т. пл. 73—74° (из CCl_4). Продукты могут быть использованы в качестве промежуточных в-в для произ-ва красителей, полимеров и вспомогательных материалов в текстильной пром-сти. И. Ш.

7830 П. Получение органических дисульфидов. Кавалла (Production of organic disulphides. Cavalla J. F.) [Parke, Davis, and Co.]. Англ. пат.

710216, 9.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 1, 180 (англ.)]

Реакцией 2-фталимидоэтан-1-карбонилхлорида с хлоргидратом *бис*-(2-аминоэтил)-дисульфида при 10—15° и NaOH в водн. диоксане получают *бис*-(2,2′-фталимидоэтан-1′-карбонамидоэтил)-дисульфид, т. пл. 211—213°; обработкой N_2H_4 его превращают в 2,3-дигидрофталазиндион-1,4 и дихлоргидрат *бис*-(N-β-аланил-2-аминоэтил)-дисульфида, выход 71%, т. пл. 221- 222°. В. У.

7831 П. Способ сульфирования и нитрования органических соединений. Ранценбергер (Verfahren zur Sulfonierung oder Nitrierung von organischen Verbindungen. Ran Zenberger Walter) [Elektrochemische Fabrik Kempen-Rhein Dr. Brandenburg und Weyland G. m. b. H.]. Пат. ГФР 880889, 25.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 646 (нем.)]

Сульфирование или нитрование органич. в-в, напр. сульфирование додецилбензола безводн. H_2SO_4 или нитрование C_6H_6 смесью к-т достигается действием на реакционные смеси звуковых волн с частотой $> 4\,000$ *гц*. Процесс проводят непрерывно, противотоком, направляя волны параллельно движению реагентов. Б. М.

7832 П. Уменьшение окраски арилалкансульфонатов. Ноулс (Improvement in color of aryl alkane sulfonates. Knowles William S.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2689862, 21.09.54

Для уменьшения окраски арилсульфонатов общей ф-лы $R(SO_3OR')_n$ (R — остаток парафинового углеводорода, R′ — фенил, *n* — целое число) их обрабатывают 68—85%-ной H_2SO_4. Е. Р.

7833 П. Получение β-(N,N-дифенил)-аминопропионовой кислоты. Грешам, Банкерт (Preparation of beta-(N,N-diphenyl)-amino propionic acid. Gresham Thomas L., Bankert Ralph A.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 494249, 7.07. 53

β-(N,N-Дифенил)-аминопропионовую к-ту получают р-цией дифениламина с β-пропиолактоном в р-ре при 130—150° в присутствии $ZnCl_2$ в качестве катализатора. И. Ш.

7834 П. N - (3 - Галоид - 2- кетопропил)-*n*-аминобензоаты и способ их получения. Уэйсблат, Магерлейн, Ролфсон [N-(3-halo-2-ketopropyl)-*p*-aminobenzoate compounds and method of prepararing same. Weisblat David I., Magerlein Barney J., Rolfson Stanley T.] [The Upjohn Co.]. Пат. США 2674618, 6.04.54

Соединения общей ф-лы *n*-$[(XCH_2COCH_2)(SO_2A)N]$-$C_6H_4CO[NHCH(COOR)CH_2CH_2CO]_nOR'$, где R — H или алкил, X — Cl, Br или J, A—арил, n=0—1, получают, окисляя хромовой к-той в инертном водорастворимом р-рителе соответствующее в-во общей ф-лы *n* - $[(XCH_2CHOHCH_2)(SO_2A)N]C_6H_4CO[NHCH(COOR)$-$CH_2CH_2CO]_nOR$. Патентуются соединения общей ф-лы *n* - $[(XCH_2COCH_2)(Z)N]C_6H_4CO[NHCH(COOR)CH_2CH_2$ - $CO]_nOR$, где Z — H или арилсульфогруппа. Б. М.

7835 П. Разделение 4- и 5-нитроантраниловых кислот. Штальман (Separating 4-and 5-nitroanthranilic acids. Stallmann Otto) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2706203, 12.04.55

4- и 5-нитроантраниловые к-ты, получаемые обычно в виде водн. смеси, разделяют превращением к-т в К-соли и добавлением к р-ру 2—15% (от веса р-ра) относительно растворимой К-соли. Выделившуюся К-соль 5-нитроантраниловой к-ты отфильтровывают. Б. Ц.

7836 П. Способ получения сложных эфиров (Production of esters) [Gewerkschaft Rheinpreussen]. Австрал. пат. 159933, 9.12.54

Эфиры N-моноалкилированных или N-моноалкилоксиалкилированных оксиаминобензойных к-т с аминоспиртами, замещ. у атома N, получают алкилированием или алкилоксиалкилированием ароматич. аминогруппы сложного алкиламиноэфира оксиаминобензойной к-ты. В. У.

7837 П. Способ получения бензгидрил-β-(диметиламино)-этилового эфира. Велдстра, Аккерман (Process for the preparation of β-dimethyl-aminoethyl-benzhydryl ether. Veldstra Haaye, Akkerman Antony Marie) [N. V. Amsterdamsche Chininefabriek]. Пат. США 2668857, 9.02.54

К расплавленному хлор- или бромгидрату β-диметиламиноэтанола при 180—185° постепенно добавляют бензгидрол (0,5 — 1 моля на 1 моль β-диметиламиноэтанола). Массу размешивают при 180—185° не менее 20 мин. и выделяют целевой продукт. Я. Ш.

7838 П. Способ получения новых *алло*-1-(4′-нитрофенил)-2-дихлорацетамидо-3-хлорпропанолов-1 [Verfahren zur Herstellung von neuen allo-1-(4′-Nitrophenyl) - 2 - dichloracetamido - 3 - chlorpropanolen- (1)]. [Parke, Davis and Co.]. Австр. пат. 176555, 10.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5128 (нем.)]

α-Дихлорацетамидо-β-хлор - *n* - нитропропиофенон (I) восстанавливают Al-алкоголятом, после чего из реакционной смеси выделяют соответствующее *алло*-производное. Рацемич. I нагревают с Al-изопропилатом и безводн. изопропиловым спиртом. Получают DL-*алло*-1 (4′-нитрофенил) - 2 - дихлорацетамидо - 3 - хлорпропанол-1, являющийся полупродуктом для получения антибиотика. Н. П.

7839 П. Получение фенилхлорсиланов. Швенкер (Préparation des phénylchlorosilanes. Schwenker W. A.) [Cie Francaise Thomson-Houston]. Франц. пат. 1051863, 19.01.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1178 (франц.)]

Порошкообразную контактную массу, содержащую технич. Si и примесь Al, обрабатывают C_6H_5Cl в присутствии 1—10% NaCl (от веса Si). О. С.

7840 П. Экстракционный способ выделения нафталина. Смит (Extraction process for recovering naphthalene. Smith Kenneth A.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2686818, 17.08.54

$C_{10}H_8$ выделяют из нафталинсодержащего сырья экстракцией CH_3OH при 16—70° под давлением, причем CH_3OH частично растворяется в сырье, а обработанное сырье и метанольный экстракт остаются в жидком виде. После отделения метанольного экстракта, содержащего нафталиновое масло, от экстракта отгоняют CH_3OH и из полученного масла кристаллизацией выделяют $C_{10}H_8$. Приведена технологич. схема. Н. П.

7841 П. Способ очистки нафталина. Пойнтон (Process for the purification of naphthalene. Poynton N. H.) [Butler and Co.]. Англ. пат. 701097, 16.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 10, 6110 (англ.)]

Неочищенный нафталин (I), полученный кристаллизацией дистиллатов каменноугольной смолы или продуктов высокотемпературного крекинга минер. масел, может быть очищен путем р-ции примесей с алкилирующим агентом, напр. изобутиленом или *трет*-C_4H_9OH в присутствии кислого катализатора с последующей сублимацией I. 1000 *г* неочищ. I обрабатывают 0,01133 *м*³ газообразного изобутилена при 100° в присутствии 5 *г* конц. H_2SO_4. После сублимации получают 945 *г* I, т. пл. 79,7°. Б. Ц.

7842 П. Способ получения додекахлоротетрагидро-4,7-метаноиндена. Гилберт (Process for preparing dodecachlorotetrahydro-4,7-methanoinden. Gilbert Everett E.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2702305, 15.02.55

Указанное в-во получают нагреванием декахлоротетрагидро-4,7-метаноинденона с PCl_5 при 70—160° в течение 1—6 час. Приведена спектрограмма продукта. Б. М.

7843 П. Производные антрахинона (Dérivés anthraquinoniques nouveaux) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1068506, 25.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 964 (франц.)]

Вводят в р-цию 1-окси-4-нитроантрахинон, содержащий нитро- или оксигруппу в положении 5 или 8, и ароматич. амин, ф-лы $H_2NC_6H_3(R)CH_2O(R'O)_n\,R''$, в котором аминогруппа находится в мета-положении к группе $-CHO(RO)_nZ$ и где R — H или CH_3, R′-алкилен, содерж. 2—3 атома C, R″—H или алкил, *n*-1—3. О. С.

7844 П. Полимер фурфурилового спирта и непрерывный метод его производства. Браун, Уэлс (Furfuryl alcohol polymer and continuous process for making the same. Brown Lloyd H., Wells Preston A., Jr) [The Quaker Oats Co.]. Пат. США 2698319, 28.12.54

Непрерывный способ получения полимерного фурфурилового спирта (I) заключается в пропускании смеси I и ~0,1 вес. ч. разб. H_3PO_4 через зону полимеризации (ЗП) при 110—125° с такой скоростью, чтобы смесь находилась в ЗП ~ 15 мин. Жидкость, выходящую из ЗП, доводят до pH 5—6 и отгоняют воду и I (последний возвращают в ЗП), остается жидкий полимерный I. Н. П.

7845 П. Способ производства 2,5-диацилокси-2,5-дигидрофуранов (Method for the production of 2,5-diacyloxy-2,5-dihydrofurans) [Kemisk Vaerk Koge Aktieselskab]. Англ. пат. 703297, 3.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 7, ii88 (англ.)]

Для предотвращения разложения продуктов р-ции изменен метод произ-ва 2,5-диацилокси-2,5-дигидрофуранов (см. англ. пат. 642277) путем прибавления всего фурана одной порцией к смеси органич. к-ты, ее ангидрида, галоида и в-ва, связывающего галоидоводород. К охлажд. до —17° р-ру 205 *г* CH_3COOK в 600 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 400 *мл* CH_3COOH добавляют 160 *г* Br_2, затем при сильном перемешивании в течение 6—7 сек. прибавляют 80 *мл* фурана, при этом т-ра поднимается до ~ 12°, а через 1 мин. падает. Смесь охлаждают 30 мин. при 0°, затем нагревают 15 мин. до 80°, при этой т-ре выдерживают 10 мин. и охлаждают до ~ 20°. Отфильтровывают осадок KBr, фильтрат упаривают при 70°/10—15 *мм* до удаления 900 *мл* р-рителя, затем упаривают при 1—2 *мм* рт. ст. Остаток растворяют в 200 *мл* эфира. Р-р отфильтровывают, осадок промывают 50 *мл* эфира. Из эфирного экстракта перегонкой с добавлением 5 *г* CH_3COOK получают 2,5-диацетокси-2,5-дигидрофуран, в виде почти бесцветного масла с т. кип. 130—135°/10—15 *мм*, n_D^{25} 1,4529—1,4539; выход 83%. И. Ш.

7846 П. Способ производства 4-оксикумаринов. Уэстон, Брауннелл (Process for the production of 4-hydroxycoumarins. Weston Arthur W., Brownell William B.) [Abbott Lab.]. Пат. США 2683149, 6.07.54

Для получения 4-оксикумарина нагревают *о*-оксиалкилфенилкетон с диалкилкарбонатом (в обоих соединениях алкилы — низшие) в присутствии толуола и гидрида щел. металла, отгоняют образующийся спирт и обрабатывают продукт к-той для выделения 4-оксикумарина. Б. М.

7847. П. Способ получения 3-(α-фенил-β-ацетилэтил)-4-оксикумарина. Старр, Хабер [Procédé de préparation de 3-(α-phényl-β-acétylethyl)-4-hydroxycoumarine. Starr Donald F., Haber Karl K.] [S. B. Penick et Cy]. Франц. пат. 1057063, 4.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1191 (франц.)

Конденсируют 4-оксикумарин и бензилиденацетон, нагревая их в водн. суспензии, содержащей NH_3 или органич. амин. О. С.

7848 П. Способ получения 6-нитрокумарин-3-карбоновой кислоты. Шлезингер, Гордон (Process for the preparation of 6-nitro-coumarin-3-carboxylic acid. Schlesinger Albert, Gordon Samuel M.) [Endo Products, Inc.]. Пат. США 2683720, 13.07.54

Указанную к-ту получают смешиванием холодной дымящей HNO_3 с кумарин-3-карбоновой к-той; смесь выдерживают при ~ 20°, затем нагревают в течение 30 мин. до 80° и из нее навлекают целевой продукт. Б. Ц.

7849 П. Дигидропиран (Dihydropyran) [Perfogit Societa Per Azioni]. Австрал. пат. 161088, 24.02.55

Дигидропиран получают пропусканием паров тетрагидрофурфурилового спирта при т-ре свыше 300° над катализатором при давлении ниже атмосферного, но не намного ниже 200 *мм* рт. ст. Б. Ц.

7850 П. Способ получения тиенилтиоловых эфиров. Кофт, Джонсон (Process for preparing thienyl thiolesters. Koft Emil, Jr, Johnson George C.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc]. Пат. США 2681350, 15.06.54

Эфиры общей ф-лы $C_4H_3SSCO(CH_2)_nH$ ($n = 1—5$)получают р-цией ангидрида незамещ. насыщ. алифатич. монокарбоновой к-ты, содержащей 2—6 атомов C, с водн. р-ром тиенилмеркаптида щел. металла при практически нейтр. условиях и 20—35°. И. Ш.

7851 П. Синтез пиродоксина. Стивенс (Synthesis of pyridoxine. Stevens Philip G.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2680743, 8.06.54

Эфир 2-метил-3-амино-4,5-диметилолпиридина получают р-цией эфира 2-бутандиола-1,4, содержащего 4—8 атомов C, с α-метилимино-, α-метиленамино- или α-метилоламинопропионитрилом при т-ре, необходимой для конденсации. Б. Ц.

7852 П. Способ получения растворимых хинолинсульфокислот. Грир (Method of producing soluble quinoline sulfonic acids. Grier Nathaniel) [DarSyn Lab., Inc.]. Пат. США 2689850, 21.09.54

Хинолин-5-сульфокислоту и другие, аналогично растворимые хинолинсульфокислоты, получают добавляя к сульфирующей смеси, содержащей Hg, $HgSO_4$ или соединения Hg, способные реагировать с H_2SO_4, в кол-ве, по крайней мере достаточном для предотвращения образования хинолин-8-сульфокислоты, хинолин при т-ре, достаточно высокой для сульфирования. Е. Р.

7853 П. Способ производства карбазола. Поррe (Verfahren zur Herstellung von Carbazol. Porret Daniel) [Ciba A.-G.]. Пат. ГФР 889592, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4949 (нем.)]

Карбазол получают р-цией *о*-аминодифенила с органич. нитросоединением в газовой фазе в присутствии CuO — MgO-катализатора. 240 *г* аминодифенила и 36 *г* *о*-нитродифенила пропускают 2 часа при 500° над 500 *г* смеси CuO и MgO, взятых в соотношении 1 : 1,5 моля. Выход продукта 108 *г*; *о*-нитродифенил можно заменить нитробензолом. Н. П.

7854 П. Способ хлорирования 3,6-динитрокарбазола и его N-алкильных гомологов. Эрленбах, Гельмрот (Verfahren zur Chlorierung von 3,6-Dinitrocarbazol und seinen N-Alkylhomologen. Erlenbach Michael, Gelmroth Werner) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 887197, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4949 (нем.)]

Указанные в-ва хлорируют в водн. суспензии в присутствии диспергирующих или смачивающих в-в. 3,6-динитрокарбазол, суспендированный в 3—6-кратном кол-ве воды в присутствии Na-N-олеоил-N-метилтаурината при 90° хлорируется до 1,8-дихлор-3,6-динитро-

карбазола, т. пл.~ 285° (из циклогексанона). Так же получают 1,8-дихлор-3,6-динитро-9-этилкарбазол, т. пл. 238—240° (из циклогексанона). Б. М.

7855 П. Производство меламина (Melamine manufacture) [Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd]. Англ. пат. 704593, 24.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 32, 7293 (нем.)]

Меламин получают по схеме: $6CO(NH_2)_2 + 9SO_2 + 12NH_3 \rightarrow 2C_3H_6N_6 + 6(NH_4)_2SO_4 + 3S$, нагревая смесь мочевины, NH_3 и SO_2 при т-ре $\geqslant 260°$ (300°) и 14—70 *ат*. Н. П.

7856 П. Соединения (производные меламина), содержащие алифатические радикалы. Лейн, Плиммер (Fatty-radical-containing compounds. Lane Edward S., Plimmer Harold) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 505636, 7.09.54

Продукты конденсации, содержащие алифатич. радикалы, готовят сплавлением при пониженном давлении смеси низшего алкилового эфира N-метилольного производного меламина и амида общей ф-лы ANH_2 или его N-метилольного производного. А представляет собой один из радикалов RCO —, ROCO—, RCONHCO— и ROCONHCO—, где R— алифатич. или оксиалифатич. радикал, содержащий от 11 до 25 атомов С. Употребляют от 10 до 100% меламина по отношению к кол-ву амида или его N-метилольного производного. Б. М.

7857 П. Получение кетопиперазинов. Стронг, Крейг, Элкинд (Preparation of ketopiperazines. Strong James S., Craig W. E., Elkind Vincent T.) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 2700668, 25.01.55

Кетопиперазины общей ф-лы $CH_2NHC(RR')CONHCH_2$, где R — H или алкил, содержащий не более 3 атомов С, а R′ — H или CH_3, получают р-цией эквимолекулярных кол-в кетона RCOR′, HCN и этилендиамина, в присутствии воды при т-ре выше 90°. Б. М.

7858 П. Способ производства оксиндазолов (Process for the manufacture of hydroxy-indazoles) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 697977, 7.10.53

Окси-, в частности, 4-, 5-, 6- и 7-оксиндазолы и их метилпроизводные получают нагреванием соответствующих амино- или аминометилиндазолов с разб. H_2SO_4 при 150—210° и повышенном давлении. Так, 6-оксиндазол получают нагреванием 6-аминоиндазола в автоклаве при 175° с 10%-ной H_2SO_4 и нейтр-цией реакционной смеси с помощью NaOH. Аналогично получают из 5-аминоиндазола 5-оксиндазол, который выделяют из нейтрализованного р-ра высаливанием. Я. К.

7859 П. Получение 4-арилазопиразолонов-5. Грехэм (Production of 4-arylazo-5-pyrazolones. Graham Bruce) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2694703, 16.11.54

4-арилазопиразолон-5 получают, конденсируя хлористый арилдиазоний с 4-карбоксиацилпиразолоном-5, 5-ацилоксипиразолом или 4-карбоксиацил-5-ацилоксипиразолом. Е. Р.

7860 П. Способ получения гетероциклических соединений и полученные по этому способу вещества. Нейпеш, Шрёдер (Method of preparing new heterocyclic compounds and the new heterocyclic compound resulting from said method. Papesch Viktor, Schroeder Elmer F.) [G. D. Searle and Co.]. Канад. пат. 502709, 18.05.54

Производные 6-амино-1, 2, 3, 4-тетрагидропиримидиндиона-2,4, ф-лы $RNC(O)N(R)C(O)CH=C(NH_2)$, где один R — алкенил, другой R — алкил, оксиалкил, аралкил или арил, получают цианацетилированием производного мочевины, ф-лы RNHCONHR, р-цией с $(CH_3CO)_2O$ и циануксусной к-той с последующей циклизацией образовавшегося цианацетильного производного обработкой щелочью. В частности, по этому способу получают 1-аллил-3-алкил-6-амино-1,2,3,4-тетрагидропиримидиндион-2,4 и 1-алкил-3-аллил-6-амино-1, 2, 3, 4-тетрагидропиримидиндион-2,4. Е. К.

7861 П. 2-хлор-5-бензилпиримидины, замещенные в положении 4. Голдберг (4-Substituted-2-chloro-5-benzylpyrimidine compounds. Goldberg Aaron S.) [Nepera Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2687415, 24.08.54

2-хлор-5-бензилпиримидины, имеющие в положении 4 замещ. аминогруппу (алкиламиногруппу с 1—6 атомами С в алкиле, оксиалкиламиногруппу с низшим алкилом, циклогексиламино-, пиперидино-, фурфуриламино-, бензиламино- или β-фенилизопропиламиногруппу), получают р-цией 2,4-дихлор-5-бензилпиримидина с соответствующим амином. Патентуются получаемые продукты. Н. П.

7862 П. Способ получения гидразинофталазинов (Menetelmä hydratsinoftalatsiinien valmistamiseksi) [Ciba Société Anonyme]. Фин. пат. 27437, 10.01.55

1-гидразинофталазины получают р-цией функциональных азотсодержащих производных бензолкарбоновых к-т, имеющих в орто-положении к HOOC-группе остаток CHO или функциональное производное формила. М. Т.

7863 П. Способ получения 3-метил-4-амино-2,6-диоксипиримидин-5-сульфаминовой кислоты. Хён (Verfahren zur Herstellung von 3-Methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin-5-aminosulfonsäure. Höhn Hans). Пат. ГДР 7961, 1.11.54

3-метил-4-амино-2,6- диоксипиримидин - 5 - сульфаминовую к-ту (I) или ее соли получают восстановлением 3-метил-4-амино-5-нитрозо-2,6-диоксипиримидина (II) бисульфитами. В 1200 *мл* р-ра $NaHSO_3$ (конц-ия 209 *г/л*) при 95° постепенно вносят 170 *г* II, после изменения окраски р-ра до желтоватой, р-р охлаждают, Na-соль I отфильтровывают и промывают водой, выход $>90\%$. Аналогично получают NH_4-соль I, выход 86,2%. I применяют в качестве промежуточного продукта в синтезе 3-метилксантина, теобромина, теофиллина и кофеина. В. У.

7864 П. Способ получения продуктов конденсации сульфаниламидопиримидина (Procédé de préparation d'un nouveau produit de condensation de la sulfanilamidopyrimidine) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1055809, 22.02.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1170 (франц.)]

Для получения указанных продуктов вводят в р-цию 2-сульфаниламидопиримидин, C_3H_7OH и CH_2O или соединения, способные выделять CH_2O во время р-ции, напр., параформальдегид или гексаметилентетрамин. О. С.

7865 П. 2-амино-4-окси-6-метилолптеридин и его получение. Семб (2-Amino-4-hydroxy-6-methylol pteridine and preparation of the same. Semb Joseph) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 501813, 27.04.54

Водн. р-р дибромацетонилфталимида нагревают и обрабатывают 2, 4, 5-триамино-6-оксипиримидином при pH 7—10, причем до обработки последним нагретый р-р дибромацетонилфталимида, в частности, предварительно охлаждают, отделяют фталимид, а также добавляют $NaHSO_3$. Я. К.

7866 П. Получение N-карбоксиалкилморфолинов. Грешам, Шейвер (Preparation of novel N-carboxyalkyl morpholines. Gresham Thomas L., Shaver Forrest W.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 499696, 2.02.54

Указанные в-ва общей ф-лы $HOOCC(R)_2C(R)_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2$ (R — H или алкил), в частности N-кар-

боксиэтилморфолин, получают р-цией жидкого насыщ. алифатич. β-лактона, напр. β-пропиолактона, с морфолином в среде инертного органич. р-рителя, при т-ре от —30 до 100°. М. К.

7867 П. Способ производства 2-(N⁴-фталилсульфаниламидо)-тиазола [Verfahren zur Herstellung von 2-(N⁴-phthalyl-sulfanilamido)-thiazol] [Ed. Geistlich Söhne A.-G. fur chemische Industrie]. Швейц. пат. 296184, 1.04.54 [Chimia, 1954, **8**, № 7, 186 (нем.)]

Указанное в-во получают гидролизом 2-(*n*-фталимидобензолсульфамидо)-тиазола водн. р-ром щелочи и последующим осаждением к-той. Н. П.

7868 П. Очистка конденсатора для фталевого ангидрида и подобных аппаратов. Франк (Cleaning phthalic anhydride condensers and like apparatus. Frank Howard E.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2676180, 20.04.54

Для очистки поверхностей, на которых производят конденсацию и плавление фталевого ангидрида (I) (при получении I окислением $C_{10}H_8$ воздухом), от отложений, содержащих I, их промывают р-ром $NaHCO_3$. Б. М.

7869 П. Усовершенствование способа приготовления пылевидных катализаторов для каталитического окисления органических соединений. Трайбит, Фьюгейт (Perfectionnements apportés à la préparation des catalyseurs pour l'oxydation catalytique fludifiée de composés organiques. Tribit Samuel W., Fugate Wesley O.). Франц. пат. 1060203, 31.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1169 (франц.)]

На силикат щел. металла действуют к-той и полученный гель осаждают значительным кол-вом V_2O_5 и небольшим кол-вом окиси металла групп III-B и IV-A периодической системы. Для получения пылевидного катализатора гель сушат, прокаливают и измельчают. О. С.

См. также: 6459, 6717, 6745, 6746

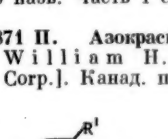
ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

7870. Технология производства фталоцианинов. Часть II. Применение фталоцианинов. Бруйар (The technology of the phthalocyanines. Part II. Their application. Brouillard Robert E.), Amer. Ink Maker, 1954, **32**, № 2, 30—33, 65, 67 (англ.)

Обзор по вопросу применения фталоцианинов. Библ. 78 назв. Часть I см. РЖХим, 1955, 17421. О. С.

7871 П. Азокрасители. Глан (Azo dyes. Glahn William H. von) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 493000, 19.05.53

Предложены азокрасители общей ф-лы (I) (R — ароматич. остаток, содержащий азогруппу, R′ — CH_3O или C_2H_5O). В частности, указаны I строения: 1-(2′нитробензолазо)-4-амино-5-(2′′,4′′-диметокси-5′′-хлорбензолазо)-6-нафтол и 2-(2′-метокси-5′-хлорбензолазо)-4-(2′′,4′′-диметокси-5′′-хлорбензолазо)-1,3-диоксибензол. В. У.



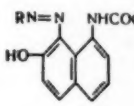
I

7872 П. Получение азокрасителей (Production of azo dyestuffs) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 688000, 25.02.53 [Brit. Abstrs, 1953, **B—11**, 458 (англ.)]

Азокрасители, нерастворимые в воде, растворимые в углеводородах, эфирах, жирах и маслах (льняном масле, рапсовом масле, стеариновой к-те, парафине и т. п.) и специально применяемые для окраски полировальных восков, свеч, лаков и др., получают сочетанием диазо- или бисдиазо-соединений, не содержащих окси- и других гидрофильных групп, с алкилнафтолами (алкил содержит более 2 атомов С). 123 ч. *о*-анизидина диазотируют и сочетают с 250 ч. гексилгептилнафтола-2 в водн. NaOH при т-ре ~ 10°; получают 375 ч. красителя, легко растворимого в углеводородах и т. п. с образованием красного р-ра. Вместо *о*-анизидина применяют бензидин, α-нафтиламин, 2,5-диметоксианилин, 3-амино-4-метокситолуол или *п*-аминоазобензол; при этом получают другие окраски. Гексилгептилнафтол получают р-цией нафтола-2 со смесью изогексена и изогептена в присутствии BF_3. М. М.

7873 П. Азокрасители, способ их получения и крашения ими и материалы, окрашенные этими красителями (Colorants azoiques et procédé pour les préparer, procédé de teinture utilisant lesdits colorants et matières teintes au moyen desdits colorants) [Ciba Soc. An]. Франц. пат. 1040927, 20.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 5, 387 (франц.)]

Азокрасители общей ф-лы (I) (R — фенил, R′ — оксигруппа или остаток углеводорода) образуют металлич. комплексы как таковые и на волокне. I применяют для печатания и крашения животных волокон в красный, фиолетовый, синий и зеленый цвет, переходящий после хромирования в серый и оливковый. Д. И.



I

7874 П. Способ получения азокрасителей. Кёлер (Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen. Köhler Kurt) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 7571, 26.07.54

Азокрасители получают сочетанием диазосоединений со щел. эмульсией 1-нафтиламина (I). Нагретый до 50° р-р хлоргидрата I при сильном размешивании вливают в водн. р-р избытка соды и мыла при т-ре выше т-ры плавления I; полученную эмульсию охлаждают до 35° прибавлением льда или лучше смеси льда с водой. Если эмульсию нужно охладить до т-ры ~ 0°, то р-р хлоргидрата I вливают в возможно конц. р-р соды и мыла при 0°. Описано сочетание диазотированной 4-аминодифениламин-2-сульфокислоты с I (выход пара-азосоединения 91%, вместо 80% при сочетании в уксуснокислой среде) и диазотированной 4-аминофенол-2-карбоновой к-ты с I (из 15,3 ч. получили 30,7 ч. азокрасителя, причем орто-азосоединения 9,5%, вместо 13% при сочетании в уксуснокислой среде). В. У.

7875 П. Способ получения моноазокрасителей. Червек, Кунце, Риттер (Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen. Zerweck Werner, Kunze Wilhelm, Ritter Heinrich) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ГФР 888290, 31.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 12, 7308—7309 (англ.)]

Моноазокрасители для ацетатного шелка получают сочетанием диазосоединения, несодержащего способствующих растворению заместителей, с третичным амином общей ф-лы: 2, 3,5, 6-$(R)_4$—C_6H—$N(R')[(CH_2)_4CH_2OH]$ (R — H или органич. заместитель, неспособствующий растворению в воде; R′ — алкил, оксиалкил, алкоксиалкил или цианалкил). Напр. диазосоединение из 138 ч. нитроанилина сочетают с р-ром 220 ч. N-этил-N-(5′-оксиамил)-анилина (I) в водн. HCl в присутствии Na-ацетата; полученный азокраситель окрашивает ацетатный шелк в красный цвет; при сочетании с N-метил-N-(5′-оксиамил)-анилином (II) — окрашивает в желтовато-красный. Аналогично получены следующие моноазокрасители для ацетатного шелка

(указаны диазо-+ азосоставляющие и цвет); 2-хлор-4-нитроанилин (III)+I, синевато-красный; III+II, желтовато-красный; 4-нитро-6-метоксианилин или 4-нитро-6-метиланилин + I или II, синевато-красный; 6-метокси-2-аминобензотиазол + I или II, сине-красный; 2,4-динитроанилин + I или II, красно-фиолетовый; 2,4-динитро-6-броманилин + I или II, фиолетовый; *п*-нитроанилин (V) или 3-хлор-4-аминоацетофенон или 3-хлор-4-аминофенилметилсульфон + N-этил-N-(5′-оксиамил)-3-метиланилин (IV), синевато-красный; 2,4-дихлоранилин + IV, оранжево-желтый; III+IV или N-этил-N-(5′-оксиамил)-3-хлоранилин, красно-фиолетовый; 2,6-дихлор-4-нитроанилин + IV или N-(оксиэтил)-N-(5′-оксиамил)-анилин, красновато-коричневый; V+N-(5′-оксиамил)-N-(2″-метоксиэтил)-анилин (VI), красный; III+VI, синевато-красный. В. У.

7876 П. Протравные моноазокрасители, их металлсодержащие комплексы, их получение и применение (Nouveaux colorants monoazoïques métallisables et leurs complexes métallifères, leur préparation et leur emploi) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1067717, 17.06.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 221 (франц.)]

Металлизуемые моноазокрасители получают сочетанием *о*-оксидиазосоединений с в-вами общей ф-лы $CH{=}C(OH){-}N(C_{n-1}H_{2n-1}){-}N{=}C[CON(R)R']$ (*n* — целое число, предпочтительно равное 1; R — H или алкил, содержащий не более 4 атомов C; R′ — алкил, циклоалкил, аралкил или арил, содержащие не менее 3 атомов C, причем R и R′ могут также образовать с N гетероциклич. радикал); они окрашивают шерсть, шелк, кожу, полиамидные и полиуретановые изделия с предварительным или последующим хромированием, в прочные красные, бордо и фиолетовые тона. Ю. В.

7877 П. Способ получения медьсодержащих дисазокрасителей. Флейшхауэр (Verfahren zur Herstellung von neuen kupferhaltigen Disazofarbstoffen. Fleischhauer Richard) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ГФР 888142, 31.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 11, 6706 (англ.)]

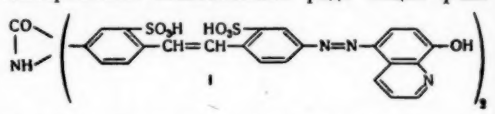
Бисдиазосоединение из 1 моля 4,4′-диамино-3,3′-диалкоксидифенила сочетают с 1 молем 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоты (I) и 1 молем нафтолмоносульфокислоты и полученный ассиметричный дисазокраситель превращают в Cu-комплекс. Бисдиазосоединение из 21,8 *кг* дианизидина (II) сочетают в содово-щел. среде с 22 *кг* 2-нафтол-4-сульфокислоты, а затем с 33 *кг* I в содовой среде; полученный растворимый в воде краситель (III) окрашивает хлопок в яркий зеленовато-синий цвет. При обработке III р-ром $CuSO_4$ в присутствии NH_3 при 90° получают Cu-комплекс III, окрашивающий растительные волокна из бани, содержащей Na_2SO_4, в светопрочные синие тона. Cu-комплексы дисазокрасителей из II, I и 1-нафтол-5-сульфокислоты окрашивают хлопок в зеленовато-синие цвета. В. У.

7878 П. Кобальтсодержащие азокрасители (Cobaltiferous azo dyestuffs) [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 160109, 16. 12. 54

Не содержащие карбоксильных или сульфогрупп моноазокрасители общей ф-лы: $[R{-}N{=}N{-}CH(R')-CO{-}R^2{-}R^3]{-}R^4$ (R — фенильный остаток, содержащий азогруппу в ортоположении к оксигруппе; R^1 — ацил; R^2 есть —O—, —NH— или —N-алкилгруппа; R^3 — алкил, циклоалкил или арил; R^4 — ароматически связанная сульфамидная группа; причем, если R^4 равен — SO_2NH_2, то R^2 есть — N-алкилгруппа или молекула красителя содержит другие ароматически связанные замещ. сульфамидные группы или ароматически связанные заместители, не способствующие растворению в воде, преимущественно галоид), обрабатывают Co-отдающим средством с таким расчетом, чтобы в получаемом металлсодержащем красителе присутствовало меньше 1 атома Co на 1 моль моноазокрасителя в комплексной связи. В. У.

7879 П. Азокрасители стильбенового ряда, их получение и применение (Colorants azoïques de la série stilbénique, leur préparation et leur emploi) [Ciba Akt.-Ges]. Франц. пат. 1069884, 13.07.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 227, 229 (франц.)]

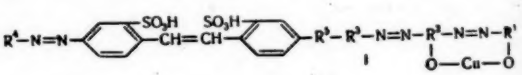
Азокрасители стильбенового ряда общей ф-лы (I)



могут образовывать как таковые или на волокне комплексные соединения с Cu, Cr, Fe, Ni или Co. В частности, после обработки Cu, они окрашивают шерсть, шелк, кожу, целлюлозное волокно и регенерированную целлюлозу в желтый, оранжевый и красный цвета. О. С.

7880. П. Азокрасители стильбенового ряда, содержащие медь, их получение и применение (Colorants azoïques cuprifères de la série du stilbène, leur procédé de préparation, procédé de teinture et d'impression utilisant ces colorants et matières teintes par ce procédé) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1062512, 23. 04. 54 [Teintex, 1955, **20**, № 1, 37—38 (франц.)]

Cu-содержащие азокрасители стильбенового ряда общей ф-лы (I) (R, R^1, R^2 и R^3 — остаток бензольного



ряда; R^5 — азо- или азоксигруппа; R^4 — остаток *о*-оксибензойной к-ты, связанный с азогруппой в параположении к оксигруппе, или алкилбензольный остаток, не содержащий COOH-групп; 2 азогруппы связаны с R^2; азогруппа и группа R^5 связаны с остатком R^3 в пара-положениях; группа — O—Cu—O—связана с остатками R^1 и R^2 в положениях, соседних с азогруппой), окрашивают целлюлозные волокна в оливковые и коричневые оттенки, прочные к свету и стирке. О. С.

7881 П. Сернистые красители из индофенолов. Скайлс (Sulfur dye of the indophenol series. Skiles Benjamin F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2676171, 20.04.54

Сернистые красители, обладающие в восстановленной форме выдающейся растворимостью и выбираемостью из красильной бани, получают осернением при помощи полисульфида щел. металла смеси, содержащей 15—50% индофенола или лейкоиндофенола из дифениламинсульфокислоты-4 и 85—50% индофенола или лейкоиндофенола из дифениламина. В. У.

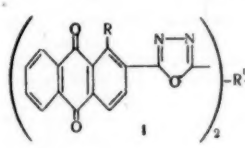
7882. П. Получение сернистых красителей — производных индофенола в жидком состоянии. Робинсон, Мейсон (Préparation de matières premières colorantes sulfurées de l'indophénol, à l'état liquide. Robinson Ewen D., Mason David F.) [Southern Dyestuff Corp.]. Франц. пат. 1054728, 12.02.54 [Teintex, 1954, **19**, № 9, 703 (франц.)]

Сернистые красители — производные индофенола получают осернением в присутствии от 3 до 15% (предпочтительно 3—7%) в-в, способствующих растворению, как напр. Na-солей толуол-, ксилол-, цимол-, диметиланилин- и тетрагидронафталинсульфокислот. Преимущество способа в том, что расплавленная масса под действием сернистых щелочей переходит в жидкий краситель, готовый для крашения, причем устра-

няются обычные операции фильтрования, окисления воздухом и т. д. и увеличивается выход продукта. О. С.

7883 П. Получение кубовых красителей (Fabrication de colorants de cuve) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1045417, 26.11.53 [Teintex, 1954, **19**, № 6, 462 (франц.)]

Для получения кубовых антрахиноновых красителей, производных 1, 3, 4-оксадиазолантрахинона, общей ф-лы (I) (R — NH_2, NO_2,Cl или другая группа, легко переходящая в аминогруппу; R′-ароматич. или гетероциклич. 2-валентный остаток), действуют дигидразидом ароматич. или гетероциклич. дикарбоновой к-ты на хлорангидридантрахинон-2-карбоновой к-ты,

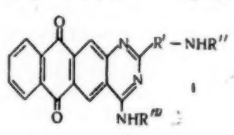


I 2

содержащий в положении 1 аминогруппу или другую группу, легко ее образующую, и обрабатывают полученный ацилированный дигидразид кислым конденсирующим агентом. Полученные красители окрашивают хлопок в прочные от красного до синевато-красного цвета. О. С.

7884 П. Получение антрахиноновых кубовых красителей (Manufacture of anthraquinone vat dyestuffs) [Ciba A.-G.]. Англ. пат. 719670, 8.12.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 3, 157 (англ.)]

Оливковые до коричневых кубовые красители общей ф-лы (I) (R′ — арил; R″ — остаток, способствующий образованию куба; R‴— циклич. остаток, содержащий по меньшей мере одно ароматич. 6-членное кольцо) и их карбазольные производные получают конденсацией соответствующих дигалоидопроизводных с



I

аминами общих ф-л $R''NH_2$ и $R'''NH_2$ одновременно или последовательно, и, если нужно, последующей циклизацией в карбазольное производное. 4-(антрахинонил-2′-амино)-2-(2′-хлорфенил)-6,7-фталоилхиназолин кипятят 7 час. с 1-амино-4-бензоиламиноантрахиноном в нитробензоле, в присутствии Na_2CO_3 и $Cu(C_2H_3O_2)_2$ Полученный продукт можно циклизовать нагреванием в течение 1 часа при 95—100° в токе SO_2 в плаве $AlCl_3$ и NaCl. Ю. В.

7885 П. Получение красителей. Коффи, Фэруэтер, Хатуэй (Manufacture of dyestuffs. Coffey Samuel, Fairweather David Alexander Whyte, Hathway David Ernest) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2685582, 3.08.54

Сернокислые эфиры лейкосоединений антрахиноновых кубовых красителей и их промежуточных продуктов получают путем 2-стадийного процесса. Сначала антрахиноновое соединение восстанавливают Zn в отсутствии сульфирующих средств, в присутствии не способного к образованию куба органич. амида общей ф-лы R — N(R′)(R″) (R — остаток карбоновой или сульфокислоты; R′ и R″ — низший алкил или моноциклич. арил или их кислород- или галоидзамещ. или R′ и R″ связанные друг с другом низшие алкилы, замкнутые в гетероциклич. кольцо), после чего полученное лейкосоединение обрабатывают в присутствии упомянутого амида соединением S, образующим SO_3 в реакционной смеси. В. У.

7886 П. Способ получения растворимых в воде солей сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей антрахинонового ряда, с трудом поддающихся этерификации (Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Leukoschwefelsäureestersalzen aus schwerveresterbaren Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe) [Durand und Huguenin A.-G.]. Швейц. пат. 292804, 16.11.53 [Chimia, 1954, **8**, № 6, 163 (нем.)]

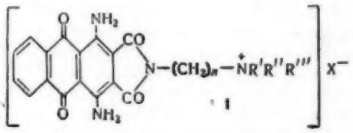
Растворимые в воде соли сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей антрахинонового ряда с трудом поддающихся этерификации, получают р-цией указанных кубовых красителей с $ClSO_3H$ в присутствии тонко измельченной Cu и третичного основания; в качестве основания применяют смесь α-пиколина и диэтилциклогексиламина, с содержанием последнего в пределах 10—60%. В. У.

7887 П. Сернокислые эфиры лейкосоединений бензоиламиноантримидокарбазолов. Коффи, Фэруэтер, Хатуэй, Слиндже́р (Leuco sulphuric esters of benzoylamino anthrimide carbazoles. Coffey Samuel, Fairweather David Alexander Whyte, Hathway David Ernest, Slinger Frank Hayhurst) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 492054, 14.04.53

Описано получение сернокислых эфиров лейкосоединений антримидокарбазолов (I), содержащих несколько (n) антрахиноновых ядер, соединенных по α-положениям ($n-1$)—NH—связями и по соседним β-положениям ($n-1$) непосредственными связями и содержащими m бензоиламиногрупп ($n>1$ и $m\geqslant 1$). Образование I проводят в присутствии не способных к образованию кубаамидов типа формоморфолида или амидов карбоновых или сульфокислот ф-лы $RN(R')_2$, где R — кислотный остаток амида, R′ — низший алкил. В частности, приведен сернокислый эфир лейкосоединения 4,5′, 5″-трибензоиламидо-1,1′-8,1″-триантримид-2,2′-7,2″-дикарбазола, содержащий 6 групп сернокислого эфира, и способ его получения. В. И.

7888 П. N-замещенные диаминоантрахинондикарбоксимидовые красители. Бойд (N-substituted diamino anthraquinone dicarboximide dyes. Boyd Samuel N. Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.] Пат. США 2701801, 8.02.55

Предложены соединения общей ф-лы (I), где R′ и



I

R″ — алкил; R‴ — C_{1-4} — алкил или аралкил, у которого арил относится к бензольному ряду; n равно 2 или 3; X^- — анион органич. или минер. к-ты. В. У.

7889 П. Способ получения высокодисперсных порошков кубовых красителей. Охват, Лёве (Verfahren zur Herstellung hochdisperser Küpenfarbstoffpulver. Ochwat Paul, Loewe Walther) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ГФР 886734, 17.08.53 [Chem. Zbl. 1955 **126**, № 12, 2782, (нем.)]

Лейкосоединение кубового красителя месят с растворимыми в воде смесями, при дальнейшем замешивании добавкой окислителя выделяют краситель обратно; полученный продукт высушивают и размалывают с добавлением небольшого кол-ва смачив. в-ва. В. У.

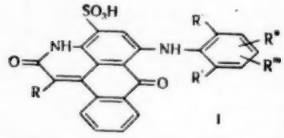
7890 П. Получение высокодисперсных форм кубовых красителей (Production of highly dispersed dyestuff preparations from vat dyestuffs) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 714825, 1.09.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 11, 515 (англ.)]

При осаждении кубовых к-т из щел. кубов кубовых красителей в присутствии диспергирующих средств

получают очень тонкие гомог. дисперсии, если осаждение вести в звуковом поле, преимущественно с частотой выше 1000 *гц*. В. У.

7891 П. Кислотные красители антрапиридонового ряда и способ их получения (Colorants acides de la série anthapyridonique et leur procédé de préparation) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1046856, 9.12.53 [Teintex, 1954, **19**, № 7, 547 (франц.)]

Красители, производные антрапиридона, общей ф-лы (I) (R — группы $COCH_3$, CO-арил или COO-алкил; R′ — CH_3 или C_2H_5; R″ и R‴ — H, галоид, CH_3 или C_2H_5), хорошо выбираются из нейтр. ванны и окрашивают животные и некоторые синтетич. волокна, напр. полиамидные, в синевато-красный цвет. О. С



I

7892 П. Получение цианиновых красителей. Кендалл, Даффин, Лоренс (Production of cyanine dyestuffs. Kendall John David, Duffin George Frank, Lawrence Thomas Frederick William) [Ilford Ltd]. Пат. США 2705713, 5.04.55

Цианиновые красители общей ф-лы $CO{-}N(R){-}N{=}{=}N{-}C{=}CH{-}CH{=}C{-}(CH{=}CH)_n{-}NR^2$ (R — фенил или галоидзамещ. фенил; R^1 — остаток N-содержащего гетероцикла; R^2 — алкил; n — 0 или 1) получают р-цией соединения общей ф-лы $CO{-}CH_2{-}N{=}N{-}NR \rightleftarrows C(OH){=}CH{-}N{=}N{-}NR$ с соединением общей ф-лы $R^3CH{=}CH{-}C{=}(CH{-}CH)_n{=}NR^2X$ (R^3 — SR^4, SeR^4 или NR^5R^6; R^4 — алкил; R^5 и R^6 — H, ацетил или фенил; X — остаток к-ты) в присутствии основных конденсирующих средств. В. У.

7893 П. Способ получения нового красителя фталоцианинового ряда (Verfahren zur Herstellung eines neuen Farbstoffes der Phthalocyaninreihe) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швейц. пат. 296546, 17.4.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2541—2542 (нем.)]. Доп. к пат. 291816 (РЖХим, 1955, 17435)

Получение Cu-тетра-(хлорметил)-тетра-(*n*-толилмеркапто)-фталоцианина осуществляется путем р-ции между симметричным дихлордиметиловым эфиром и Cu-4-(*n*-толилмеркапто)-фталоцианином таким образом, чтобы в молекулу последнего ввести 4 хлорметильные группы. Зеленый порошок, нерастворимый в воде, растворим в H_2SO_4 с зеленым окрашиванием. Я. К.

7894 П. Получение лейкосоединений металлсодержащих фталоцианинов. Педерсен (Preparation of leuco metal phthalocyanines. Pedersen Charles John) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2681347, 15.06.54

Обратимые лейкосоединения Cu-или Ni-фталоцианинов получают р-цией галоида и растворимой в спирте соли соответствующего металла на фталоцианин, не содержащий металла, в среде жидкого насыщ. алифатич. спирта при 0 — 50°. Галоид употребляют в кол-ве 1—1,15 моля на 1 моль не содержащего металла фталоцианина плюс некоторое кол-во, необходимое для превращения Cu^+-соли в Cu^{2+}. По окончании р-ции выделяют полученное растворимое в спирте производное фталоцианина. В. У.

7895 П. Способ получения металлсодержащего β-фталоцианина в диспергированной форме (Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen β-Phtalocyaninen in dispergierbarer Form) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 295056, 16.02.54 [Chimia, 1954, **8**, № 6, 163 (нем.)]

β-Фталоцианин, содержащий металл с ат. весом ниже 65, в диспергированной форме получают размолом неочищ. фталоцианина с субстратом при т-ре выше 80°, после чего субстрат удаляют при помощи р-теля. В. У.

7896 П. Способ получения хромовых комплексов фталоцианиновых красителей (Chrome dyestuffs of the phthalocyanine series) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 713397, 11.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2922, 830 (англ.)]

Предложен способ получения нерастворимых в воде сине-зеленых (бирюзовых) Cr-лаков с хорошей прочностью к трению; они выдерживают стирку при 80—100°, а в смесях с желтыми Cr-лаками дают очень яркий зеленый цвет, в особенности на хлопчатобумажных товарах. В. У.

7897 П. Способ получения винилсульфоновых красителей (Verfahren zur Herstellung eines Vinylsulfonfarbstoffes) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Швейц. пат. 296001, 1.04.54 [Chimia, 1954, **8**, № 6, 162 (нем.)]

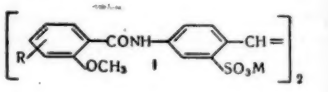
В молекулу кислотных красителей, относящихся к различным классам, вводят одну или несколько группировок $-SO_2-CR=CH_2$ (R — H, алкил или галоид); при этом получают красители, пригодные для крашения и печати природных и синтетич. волокон и способные конденсироваться и полимеризоваться на волокне. В. У.

7898 П. *o*-Аминофенолы (*o*-Aminophenols) [Geigy A.-G.] Англ. пат. 720251, 15.12.54 [. J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 2, 111 (англ.)]

Атом галоида, находящийся в ядре 4-галоид-3-нитрофенил-1-хлорметилсульфона, легко замещается (при обработке щелочью) оксигруппой без заметного омыления хлорметильной группы. После восстановления нитрогруппы получают с хорошим выходом 4-окси-3-аминофенил-1-хлорметилсульфон, пригодный в качестве промежуточного продукта для синтеза красителей. Ю. В.

7899 П. Синие флуоресцирующие красители. Уэрт, Кралер (Blue-fluorescent Dyestuffs. Wirth Walter Valentine, Krahler Stanley Earl) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2700053, 18.01.55

Патентуются в-ва общей ф-лы (I) (M — H, щел. металл или NH_4; R — метоксил, находящийся в положениях 4 или 5.



В. У.

См. также: 5982, 6572, 6847, 6877, 8165

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

7900. Устойчивость частично ацетилированной хлопчатобумажной ткани к действию двуокиси азота и хлористого водорода. Шрейбер, Буллок, Уорд (Resistance of partially acetylated cotton fabric to nitrogen dioxide and to hydrogen chloride. Schreiber Walter T., Bullock Austin L., Ward Wendell L.), Text. Res. J., 1954, **24**, № 9, 819—822 (англ.)

При изучении свойств частично ацетилированного хлопкового волокна установлено, что химически модифицированный хлопок более устойчив к разрушающему действию двуокиси азота и хлористого водорода,

чем отбеленный по обычному способу. Это экспериментально подтверждается путем определения прочности на разрыв, текучести медно-аммиачных р-ров, содержания карбоксильных групп и медного числа. Повышенная сопротивляемость частично ацетилированного хлопка окисляющему и гидролизующему действию двуокиси азота и хлористого водорода объясняется блокированием первичных гидроксильных групп целлюлозы и защитой против гидролиза глюкозидной связи П. М.

7901. Придание хлопку свойств животного волокна с помощью этиленимина. Соффер, Карпентер (Extensive animation of cotton with ethylenimine. Soffer Louis M., Carpenter Eloise), Text. Res., J, 1954, **24**, № 9, 847—852 (англ.)

Образцы аминированного хлопка, содержание азота в котором достигает 29%, были получены путем нагревания волокна с этиленимином при 140—190°. Полученные волокна значительно отличаются по своим физ. и хим. свойствам от целлюлозы. Для объяснения возможного хим. строения полученных материалов допускается, что вначале этиленимин реагирует с целлюлозой (целл.—OH) по ур-нию: целл.—OH + CH_2—CH_2—NH → целл.—O—$CH_2CH_2NH_2$, и дальше он взаимодействует с первичными аминогруппами аминоэтилового эфира с образованием полиэтиленииминовых цепей типа: целл. — $[O(CH_2CH_2NH)_xCH_2CH_2=NH_2]_3$, где x — малое число порядка 1, 2, 3 и т. д. П. М.

7902. Взаимодействие хлопка с β-пропиолактоном в присутствии органических растворителей. Часть I. Очищенный хлопок. Дол, Рейнхардт, Рид (The reaction of cotton with β-propiolactone in the presence of organic solvents. Part I. Purified cotton. Daul George C., Reinhardt Robert M., Reid J. David), Text. Res. J., 1954, **24**, № 8, 738—743 (англ

Хлопчатобумажная пряжа, очищенная 3-часовым кипячением в этаноламине, обрабатывалась хим. чистым β-пропиолактоном (I) в $CHCl_3$, петр. эфире, C_6H_6, толуоле и ксилоле. Хлопок легко реагирует с I в органич. р-рителях. Скорость р-ции определяется временем, т-рой и конц-ией реактива. Высказано предположение, что происходит этерификация целлюлозы, сопровождаемая полиэтерификацией присоединенных групп дополнительным кол-вом I. Р-ция ускоряется и кол-во связанного I увеличивается в присутствии уксусной к-ты и катализаторов (сульфаниловая к-та, пиридин). Содержание в хлопке нормальной атмосферной влажности благоприятствует р-ции. Попытки направить р-цию в сторону образования простых или сложных эфиров с помощью катализаторов не удались вследствие конкурирующих р-ций I. Л. Б.

7903. Непрерывное беление. Кошe (Die continuebleiche. Kosche Siegfried), Z. ges. Textilind., 1955, **57**, № 7, 353—355 (нем.)

Описывается метод беления хлопчатобумажных и других тканей с применением H_2O_2 на агрегате непрерывного действия, состоящем из моечной машины для промывки ткани после расшлихтовки, пропиточной машины для обработки р-ром NaOH, компенсатора, трубы для паровой обработки, I-образного компенсатора с временем пребывания в нем ткани в течение 1 часа и моечной машины. Состав перекисной ванны на 1000 *л*: 10,6 *л* H_2O_2 (100%-ной), 26,5 *л* силиката натрия (42° Bé) и 2,1 *кг* едкого натра (98%-ного). Дана схема агрегата. При отсутствии H_2O_2 можно пользоваться в качестве белящего агента гипохлоритом натрия. П. М.

7904. Причины полосатости мерсеризованных чулок и способы ее устранения. Мучев, Лазаров (Причини за зебреността по мерсеризираните чорапи и начини за отстраняването ѝ. Мучев И., Лазаров П.), Лека промишленост, 1954, **3**, № 12, 26—27 (болг.)

Анализ причин полосатости чулок показывает, что для ее устранения необходимо строго соблюдать равномерность каждой партии хлопка, не смешивая различные партии при прядении, тщательно проверять работу горелок, точно соблюдать режим щел. варки (2% Na_2CO_3 от веса материала, 0,09% ОП-10, давление 1,2 *ат*, длительность 4 часа), не допускать пересыхания пряжи и различный вес початков, центрировать машину соответственно номеру пряжи, соблюдать плотность и т-ру щел. ванны. Нарушение любого из этих требований может привести к появлению полос на чулках вследствие различной степени мерсеризации. З. Б.

7905. Развитие способов ашения. Риннеберг (Von der Jigger-zur Kontinuefärberei. Rinneberg K. A.), Textil-Praxis, 1953, **8**, № 10, 883—888, 889—891 (нем.)

Приведена характеристика и области применения способов крашения на джиггере и на плюсовках; подробно описаны непрерывные способы крашения, в том числе суспензионное крашение кубовыми и сернистыми красителями. Даны рецептуры и схемы аппаратов. З. П.

7906. Некоторые проблемы в крашении смешанных волокон. Крамриш (Some problems in dyeing mixed fibres. Kramrisch B.), Text. Manufacturer, 1954, **80**, № 959, 593—594 (англ.)

Конспект лекции, прочитанной мастерам красильно-отделочного произ-ва. О. С.

7907. Крашение жестких волокон. Фальдик (Das Färben von Hartfasern. Faldik H.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, **9**, № 11, 567—570 (нем.)

Обзор способов крашения волокон из листьев агавы и оболочки кокосового ореха. О. С.

7908. Способы предотвращения брака при крашении. Швен (Wie kann sich der Färber, soweit wie möglich vor Reklamationen schützen? Schwen G.), S. V. F. Fachorgan Textilveredlung, 1953, **8**, № 7, 303—306; № 8, 350—355 (нем.)

Обсуждаются возможные причины и меры предупреждения неравномерного крашения и недостаточной прочности окрасок текстильных изделий из хлопка, вискозного волокна, шерсти, ацетатного шелка, найлона и других волокон (непровар хлопка, неравномерная сушка, ненормальная мерсеризация и др.). Рассматриваются причины ухудшения механич. свойств тканей в процессе крашения. А. П.

7909. К вопросу теории крашения прямыми красителями целлюлозных волокон. Садов Ф. Н., Калинина К. Г., Научн.-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1954, **13**, 18—24

Отбеленная хлопковая целлюлоза окислялась двуокисью азота по статич. методу от 1 до 190 час., и полученные образцы монокарбоксилцеллюлозы обрабатывались 0,05 *M* р-рами уксуснокислых солей Ca, Ba, Al в течение 18 час. при модуле ванны 1 : 100. Установлено наличие ионообменной р-ции. При содержании COOH-групп 5,20% (от веса образца) кол-во Ca^{2+} составляет 2,3—2,6%, т. е. реагируют все COOH-группы. Обработанные и необработанные р-рами Ca, Ba и Al образцы окрашивались прямым чистоголубым (0,03 *г/л*) при 55°, модуле ванны 1 : 200, 4 часа (для необработанных образцов добавлялось 0,3 *г/л* NaCl). Обработанные солями Ca и Al образцы окрашиваются так же, как обычная беленая целлюлоза. Высказано предположение, что присутствующие в волокне ионы кальция уменьшают электрич. барьер между волокном и анионами красителя. Л. Б.

7910. К вопросу крашения кислотными красителями. Садов Ф. Н., Шиканова И. А., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 2, 124—130

Определено сродство как изменение стандартного хим. потенциала при крашении кислотными красителями шерсти, натурального шелка и капрона. Активность взаимодействия кислотных красителей зависит как от характера волокна, так и от структуры красителей. По активности взаимодействия с кислотными красителями волокна могут быть расположены в ряд: капрон > шелк > шерсть. Активность взаимодействия дисульфокислот красителя, близких по своему мол. весу с моносульфокислотами, по отношению к указанным волокнам будет меньше, чем у моносульфокислот. Установлено, что капрон, шерсть и шелк могут поглощать к-ты красителей сверх максим. значения их кислотной емкости, установленной по кол-ву аминогрупп, и дается объяснение этому факту. Величина поглощения красителей при одном и том же значении pH красильной ванны при состоянии равновесия является важной их характеристикой по устойчивости образующейся окраски и позволяет сопоставлять различные по основности и содержанию функциональных групп красители в отношении их активности к волокну. П. М.

7911. Адсорбция поверхностноактивных веществ в процессе крашения. Флетт, Хойт (Adsorption of detergent in the dyeing process. Flett Lawrence, Hoyt L. F.), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 11, P335 — P338 (англ.)

Исследовано поглощение анионного поверхностноактивного в-ва накконол NR шерстяным волокном (карбонизованная шерстяная фланель) в условиях крашения с добавкой красителя (оранжевый для шерсти А) и без него, при 82°, в присутствии 10% (к весу волокна) Na_2SO_4, 1% H_2SO_4 и 5% CH_3COOH, при модуле ванны 1 : 40 и продолжительности 1; 5; 15; 30; 60 и 120 мин. Крашение производилось в лондерометре. Кол-во остаточного красителя в ванне определялось колориметрически, кол-во накконола — титрованием катионактивным в-вом (гиамин 1622, Barr и др., J. Soc. Chem. Ind., 1948, **67**, 45). Установлено, что краситель и накконол взаимно препятствуют переходу на шерстяное волокно из р-ра; каждый из реактивов в отсутствие другого быстро выбирается волокном. В конц. водн. р-ре накконол обычно «вытесняет» краситель, фиксированный волокном. Л. Б.

7912. Применение прямых красителей при крашении полушерстяных изделий. Воячек (Über die Anwendung von Direktfarbstoffen in der Halbwollfärberei. Wojatschek Karl), Textil-Praxis, 1954, **9**, № 3, 271—273 (нем.)

Приведен ряд практических советов о целесообразности применения прямых красителей для крашения полушерстяных изделий в зависимости от свойств красителя (главным образом ровняющей способности) и температурных условий крашения. По выбираемости прямые «Сириус» красители можно разделить на три группы (по классификации Ганзена): 1) «холодные» красители с оптимальной выбираемостью при 20—50° (напр., сириус синий RL, 3G, сириус зеленый 3G, сириус бордо 5B и др.); 2) «горячие» красители с оптимальной выбираемостью при 80—100° (напр., сириус синий 6G сириус красный 4 BL и др.)); 3) «теплые» красители с оптимальной выбираемостью при 50—85° (сириус фиолетовый BL, сириус синий GL и др.). Если растительные волокна красят в остывающей ванне, то рекомендуется применять «горячие» красители, слабо выбирающиеся при низких и средних т-рах, т. е. хорошо ровняющие. При высокой т-ре следует применять красители с оптимальной выбираемостью при низких т-рах, т. е. «холодные» красители. Принимая во внимание низкую прочность «холодных» красителей к мокрым обработкам не рекомендуется применять их в больших кол-вах. Если прямой краситель должен добавляться в начале крашения, то применяются «горячие» и «теплые» красители, имеющие хорошие прочности к мокрым обработкам. В этом случае рекомендуют следующий режим крашения: введение красителя при 40°, подогрев ванны до 95° в течение $^1/_2$—1 часа, крашение при 95° такое же время и $^1/_2$—1 час.— крашение в остывающей ванне. Для снижения выбираемости прямых красителей шерстью при 50—60° рекомендуется применение мезитоля WL или других подобных продуктов. А. П.

7913. Практические вопросы в крашении материалов мельтон для лыжных костюмов из восстановленной старой шерсти. Монахан (Some practical aspects in the dyeing of melton ski suitings containing re-used wool. Monahan Harold J.), Dyestuffs, 1954, **40**, № 10, 259—263 (англ.)

Эти ткани по оттенку могут быть от темносерой или голубой до рыжевато-коричневой окраски. Они подвергаются валке и промываются. В случае необходимости проведения обесцвечивания окраски она проводится для слабого обесцвечивания р-ром аммиака (4% от веса товара) при кипении или около т-ры кипения в течение 20 мин. и для более сильного обесцвечивания стабилизованным гидросульфитом, с уксусной или муравьиной к-той при 60° с добавкой 2—4% Zn-сульфоксилатформальдегида. Крашение при светлых оттенках фабриката возможно проводить однованным способом прямыми красителями и в комбинации с нейтр. кислотными. Для улучшения прокраса рекомендуется добавление препарата накконол NR, а также сернокислого Na. Для ярких оттенков применяется двухванное крашение. Вначале материал красят яркими нейтр. кислотными красителями с ацетатными при 91° в течение 1 часа, промывают и обрабатывают на холоду 30 мин. прямыми красителями. Приводятся списки рекомендуемых красителей. А. С.

7914. Влияние окрасок металлсодержащими красителями на прядение. Бернхардт (Die Auswirkung metallkomplexer Färbungen auf den Spinnvorgang. Bernhardt O.), Z. ges. Textilind., 1955, **57**, № 8, 404—406, 409—410 (нем.)

Сравнивается характер штапеля, свойства шерстяного волокна и его поведение в прядении после крашения обычными кислотно-протравными красителями с последующим хромированием и крашения металлсодержащими красителями типа иргалан и цибалан. Хотя крашение шерсти этими последними красителями обходится дороже по сравнению с кислотно-хромировочным крашением, тем не менее оно является в конечном счете экономически более выгодным. При крашении металлсодержащими красителями вследствие меньшего повреждения шерстяного волокна значительно снижается отход ценного сырья в виде очесов, который составляет максимально 1,8—2,2% и приближается к таковому при прядении неокрашенной шерсти. Благодаря меньшей продолжительности процесса (1 час вместо 3 час.) сокращается расход пара, повышается производительность труда и оборудования при крашении, а также и в прядении вследствие более высоких прядильных свойств волокна, окрашенного металлсодержащими красителями. Качество готовой пряжи при этом получается более высокое. П. М.

7915. Крашение хлопкового волокна кубовыми и сернистыми красителями. Абрамов С. А., Легкая пром-сть, 1955, № 1, 20—21

Описаны рецептуры и режимы крашения хлопкового волокна кубовыми красителями в васильковый и зеленый цвета и сернистыми красителями в синий,

темносерый, коричневый и темносиний цвета на центрифугальном аппарате КЦВ-120. О. С.

7916. Сродство кубовых красителей в связи с их строением. Питерс, Самнер (The affinities of vat dyes in relation to their constitutions. Peters R. H., Sumner H. H.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 3, 130—138 (англ.)

Для установления связи между строением кубовых красителей и их сродством к целлюлозному волокну было определено термодинамич. сродство целого ряда антрахиноновых и карбоциклич. кубовых красителей. При этом показано, что взаимодействие красителей с волокном характеризуется наличием двух типов сил, а именно: а) водородной связи и б) неполярных сил типа ван-дер-ваальсовых. Для того чтобы эти силы могли проявить свое действие в максим. степени, необходимо, чтобы молекула красителя была: а) плоскостной для лучшего контакта с волокном, б) максимально коньюгированной для большого проявления ван-дер-ваальсовых сил, в) имела группы, способные образовать водородные связи. Установлена интересная связь между сродством кубовых красителей и абсорбцией света ими, что подтверждает значительную роль ван-дер-ваальсовых сил в величине сродства. П. М.

7917. Разложение лейкосоединений кубовых красителей при высоких температурах. Фокс (La décomposition des colorants de cuve-leuco, aux hautes températures. Fox M. R.), Rev. text., 1955, **54**, № 2, 27—31 (франц.)

Описаны способы крашения с применением высоких т-р. Указаны причины возможного разложения красителей в этих условиях: 1) гидролиз ауксохромных лабильных групп, напр. ациламиногрупп 2) потеря ауксохромных групп, напр. галоидов, 3) изомеризация кетонных групп и 4) перевосстановление; приведены ур-ния соответствующих р-ций. О. С.

7918. Исследование по изменению оттенков при мыльной обработке окрасок кубовыми красителями. Замечания по работе Вегмана. Мюллер (Zur Kenntnis der Nuancenänderung beim Seifen von Küpenfärbungen. Bemerkunger zur Veröffentlichung von Herrn Dr. J. Wegmann. Muller Joachim), Textil-Rundschau, 1953, **8**, № 11, 622—624 (нем.)

Автор не считает достаточно доказанной новую теорию Вегмана (РЖХим, 1956, 1904, 1905, 1906), объясняющую изменение оттенков при мыльной обработке окрасок кубовыми красителями образованием различных полярных форм красителя. Отмечаются эксперим. данные, объясняющие действие кипящего мыльного р-ра и особенно запаривания под давлением сильным агрегированием частиц красителя. О. С.

7919. Исследование по изменению оттенков при мыльной обработке окрасок кубовыми красителями. Ответ автора на возражения Мюллера. Вегман (Zur Kenntnis der Nuancenänderung beim Seifen von Küpenfärbungen. Stellungnahme des Autors zur Entgegnung von Herrn Dr. J. Muller. Wegmann J.), Textil-Rundschau, 1953, **8**, № 11, 624—625 (нем.)

Новые исследования автора показали, что переход красителя при мыльной обработке окрасок в кристаллич. форму не является основной причиной изменения оттенков. Причиной является образование различных полярных форм красителя, напр. различных стереоизомерных (*цис* или *транс*), или полимерных (одиночные или двойные молекулы) форм. См РЖХим, 1956, 1904, 1905, 1906. О. С.

7920. Применение в производстве результатов исследований по кубовому крашению. Часть II. Стоун (Carrying developmental work through to plant vat dyeing procedures. Stone F. O.), Text. Bull., 1954, **80**, № 6, 89—91 (англ.)

Продолжение описания методов крашения кубозолями. Начало см. РЖХим, 1956, 1907. В. Ш.

7921. Ледяное крашение натурального шелка с применением 2-оксифенантренхинона в качестве азосоставляющей. Красовицкий Б. М., Иванова Н. К., Учен. зап. Харьковск. ун-та, 1954, **50**, Тр. Н.-и. ин-та химии и хим. фак., **11**, 203—206

0,1 *г* 2-оксифенантренхинона растворялось в 5 *мл* метилового спирта, добавлялись 10 *мл* воды и 0,25 *г* гидросульфита натрия. Полученным р-ром 2-оксифенантренгидрохинона пропитывались 0,8 *г* шелка в течение 20 мин. При последующем высушивании шелка на воздухе 2-оксифенантренгидрохинон окислялся в 2-оксифенантренхинон. Далее шелк обрабатывался р-рами диазотированных 3-нитроанилина и 1-нафтиламина. Сочетание велось в уксуснокислой среде в течение 30 мин. Получены окраски с удовлетворительной прочностью к трению и мокрым обработкам. Если в качестве азосоставляющей применить 2-оксифенантренхинон без предварительного восстановления его, то после сочетания получаются менее интенсивные окраски. В качестве азосоставляющей может быть применен также 2-оксифенантрен, дающий более глубокие окраски. М. К.

7922. Об устойчивости диазосоединений. Федорова Н. Е., Шелудякова Е. И., Текстильная пром-сть, 1954, № 7, 36—39

Исследована устойчивость водн. р-ров диазосоединений в зависимости от вводимых нейтрализаторов. Выводы сделаны на основании наблюдений за изменением pH во времени, вследствие выделяющейся HCl. Наименьшую устойчивость показали солянокислые соли диазосоединений с CH_3COONa и сернокислые с $CaCO_3$, т. е. без стабилизатора. При нейтр-ции ZnO соль диазония приобретает наиболее высокую степень устойчивости. $CaCl_2$, образующийся при нейтр-ции диазотированного амина $CaCO_3$, также стабилизирует некоторые диазосоединения. В печатных красках диазосоединения, нейтрализованные $CaCO_3$ и ZnO, идентичны по свойствам р-рам сухих стойких диазосолей. З. П.

7923. Загустка с гелем кремневой кислоты. Федорова Н. Е., Бурлакова А. И., Текстильная пром-сть, 1954, № 10, 33—35

Предложена и испытана с положительными результатами в печати нерастворимыми азокрасителями, протравными и кубовыми (пасты для печати) красителями загустка из смеси аппаратина и золя кремневой к-ты получаемого при нейтр-ции р-ра силиката натрия соляной к-той. Для приготовления 1 *кг* загустки к водн. суспензии картофельного или маисового крахмала или 65%-ной ржаной муки (50—70 *г* на 500 *мл* воды) добавляется от 13,3 до 20 *мл* 34%-ного р-ра NaOH при размешивании (без нагревания) в течение 50—60 мин. К полученному аппаратину добавляется 60 *г* силиката натрия (уд. в. 1,42, NaOH 13,5%, SiO_2 27%), затем 8 *г* велосита (или другого минер. масла) или глицерина. При энергичном помешивании вводится соляная или серная к-та для нейтр-ции 93—95% щелочи; для нерастворимых азокрасителей и протравных красителей загустку дополнительно нейтрализуют уксусной к-той. Смываемость загустки лучше крахмальной, стоимость в 1,5 раза меньше. Л. Б.

7924. Печать по способу «коллорезин». Бернарди, Кюппере (Das Colloresin-Verfahren. Bernardy Gustav, Küppers Wilhelm), Melliand Textilber, 1953, **34**, № 6, 538—542 (нем.)

Во избежание образования сгустков при фильмпечати к красителю добавляют склеивающее средство — муку зерен рожкового дерева или эфир целлюлозы. Напечатанный товар следует хорошо просушить. Сушка должна проводиться быстро при т-ре не выше 50—

60°. После сушки товар хорошо охлаждают и затем запаривают. Проявление печати проводится тремя методами: 1) непрерывный метод — плюсованием ронгалитом с карбонатом щел. металла и бурой, с последующим запариванием отжатой мокрой ткани; 2) прерывный метод — плюсованием ронгалитом с карбонатом щел. металла и бурой с промежуточной сушкой перед запариванием; 3) плюсованием гидросульфитом натрия с едким натрием и бурой с последующим быстрым запариванием отжатой, мокрой напечатанной ткани в непрерывном спец. запарном аппарате. При всех методах проявления применяется, главным образом двухвальная плюсовка для отжима проявительного р-ра. Эффект отжима зависит от качества и веса товара и лежит в пределах 85—90%. Состав проявительных ванн зависит от количества взятых кубовых красителей. Применяют некоторый избыток ронгалита. При запаривании рекомендуется применять мокрый товар; при этом обеспечиваются наиболее живые и ровные окраски. Продолжительность запаривания 4—15 мин. По методу быстрого проявления запаривание длится 20—60 сек. при т-ре 115—120°. После проявления товар следует возможно быстрее промыть. Сушка производится на непрерывных сушильных машинах. Начало статьи см. РЖХим, 1954, 31576. Э. Г.

7925. Происхождение пороков, пятен и изъянов, образующихся при крашении, набивке и аппретировании, обнаружение и средства для их устранения и исправления. Колон (Origine des défauts, taches, tares, constatés en teinture, impression et aux apprêts. Leur détection: Moyens mis en oeuvre pour les éviter et les corriger. Colomb P.), Teintex, 1954, 19, № 2, 99, 101—102, 105, 107, 108, 111, 113, 115 (франц.)

Рецептуры печатания белых и цветных вытравок по окраскам нерастворимыми азокрасителями. Анализ и обзор причин брака. См. РЖХим, 1955, 4653. О. С.

7926. Применение смол в текстильной промышленности. Смит (The application of resins to textiles. Smith A. R.), Canad. Text. J., 1954, **71**, № 22, 57—61 (англ.)

Обзор свойств и областей применения термореактивных и термопластич. мочевино- и меламиноформальдегидных и поливиниловых смол для противосминаемой и противоусадочной отделки. О. С.

7927. Вопросы борьбы со сминаемостью хлопчатобумажных тканей. Форнелли (Il problema dell antipiega su cotone. Fornelli Domenico), Tinctoria, 1954, **51**, № 10, 359—364 (итал.)

7928. Непрерывный способ отделки тканей искусственными смолами. Хас (Kontinuierliche Kunstharzausrüstung in der Gewebeveredlung. Haas Friedrich), Textil-Rundschau, 1954, **9**, № 7, 356—358 (нем.)

Приведены условия получения эффекта несминаемости и безусадочности, в частности обращено внимание на осторожное проведение процесса сушки с миним. натяжением ткани при т-ре не выше 70—80° во избежание преждевременной конденсации смолы. Сушка при сильном натяжении снижает эффект несминаемости. Распространена сушка короткими петлями; в этом случае ткань, не получая натяжения, подвергается дополнительной усадке по утку и основе также за счет действия струй горячего воздуха, подаваемого на ткань из сопел, расположенных по бокам сушилки. После сушки, перед конденсацией, когда смола еще пластична, ткани на шпанраме придается желаемая ширина. Приведена схема агрегата. З. П.

7929. Новые взгляды на процесс противосминаемой отделки. Ёрдер (Neue Erkenntnisse bei der Knitterechtausrüstung von Geweben. Jörder H.), Melliard Textilber., 1953, **34**, № 10, 965—969 (нем.)

Обычно пропитанную смолами ткань рекомендуют сушить при 70—80°. Высказано мнение, что при указанной т-ре неизбежна миграция конденсата вместе с водой из глубины на поверхность волокна. При высокой т-ре сушки испарение влаги происходит непосредственно внутри волокна, вследствие чего миграция смолы не происходит. Рекомендуется сушка перегретым паром (т-ра 130—170°), вдуваемым в сушилку с обеих сторон хода ткани. Благодаря циркуляции сушка протекает равномерно. Процесс экономически выгоден. Микрофотографии обработанного волокна показывают равномерное распределение смолы в волокне при сушке перегретым паром и неравномерное при т-ре 70—80°. З. П.

7930. Огнестойкая обработка тканей хлористым тетра-(оксиметил)-фосфонием (THPC-смолами). Ривс, Гатри (Flameproofing with THPC resins. Reeves Wilson A, Guthrie John D.), Text. Weekly, 1954, **53**, № 1367, 1618, 1620, 1622, 1640 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 17464.

7931. Огнестойкая и водоотталкивающая отделка, устойчивая к атмосферным воздействиям и стирке. Квель (L'évolution des apprêts ignifuges et hydrofuges résistant aux intempéries et au lavage. Quehl Kurt), Teintex, 1954, **19**, № 8, 605, 607—608, 611, 613—614, 617, 619 (франц.)

См. РЖХим, 1955, 24838.

7932. Пропитка хлопчатобумажных тканей искусственными смолами. Щербинский (Impregnacje bawełny za pomoca żywic sztucznych. Szczerbiński Jerzy), Przem. włokienniczy, 1955, **9**, № 1, Biul. Inst., Włokiennictwa, 3 (польск.)

Исследовано влияние пропитки хлопчатобумажных тканей мочевиноформальдегидной смолой (I) и меламиноформальдегидной смолой «мелаформ» WM-100 (II). Ткань пропитывалась водн. р-рами I и II различных конц-ий в присутствии катализатора $Zn(NO_3)_2$, с последующей сушкой и отверждением в течение 7 мин. при 140—145°. Стирка тканей проводилась 20 мин. при 50° в р-ре мыла (5 *г/л*). Лучшие результаты получены при нанесении 3% II. Изменение свойств ткани после этой пропитки составило (в %): для прочности основы —6, прочности утка —21, удлинения основы —18, водопоглощаемости —5, усадки —79, угла сминания 100°, сопротивления истиранию + 20, усадка ткани ≈1%. Ткань не изменялась после 10 стирок. И. Р.

7933. О применении капронового волокна. Райхлин Ф. И., Текстильная пром-сть, 1955, № 4, 40—42

Исследовалось поведение и свойства капронового волокна в смеси с шерстью. Капроновое волокно обладает низкой валкоспособностью, которая может быть улучшена применением препарата стеарокс, а также обработкой волокна 10%-ным р-ром HCOOH. В результате этой обработки частично разрушается поверхность волокна (повышается шероховатость поверхности), что улучшает ее сцепляемость с шерстью. Светостойкость волокна капрона значительно ниже, чем шерсти. Поэтому при добавлении к смешанной ткани свыше 20% капронового волокна светостойкость изделий понижается. Повышение светостойкости изделий достигается обработкой р-ром, содержащим 2—3% (от веса ткани) гипосульфита, при 90—98°. При апретировании тканей препаратом стеарокс 6 (50 *г/л*) повышается гигроскопичность смешанной ткани из шерсти и капрона. Добавление капрона к шерстяной ткани значительно повышает ее устойчивость к истиранию. З. Р.

7934. Изучение процесса отделки целлюлозных тканей смолами. I. Обработка формальдегидом в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора.

Мацудзаки, Янасэ (繊維素系織物の樹脂加工に關する研究. 第 1 報. 鹽酸を觸媒とするFormaldehyde 處理. 松崎清一郎, 柳瀬敏郎), 繊維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1954, **10**, № 4, 177—180 (япон.; резюме англ.)

С целью разъяснения механизма отделки целлюлозных тканей термореактивными формальдегидными смолами изучалось поведение CH_2O на вискозной ткани в присутствии HCl как катализатора. Ткань погружали в р-р CH_2O (12 *г* на 100 *мл*), плюсовали и затем нагревали (сушили) в течение нескольких минут при различных т-рах. Р-ция целлюлозы с формальдегидом начиналась при ~ 50°, если т-ра термич. обработки (сушки) была ниже этой т-ры, то р-ция прекращалась, CH_2O улетучивался, не успев прореагировать с целлюлозой, а кислый катализатор оставался на ткани. При дальнейшей сушке при 110° оставшийся кислый катализатор разрушал ткань, которая обрабатывалась CH_2O при низкой т-ре, но не разрушал ткани, которая обрабатывалась при высокой т-ре. Ускорение р-ции достигается путем повышения т-ры термич. обработки (сушки), увеличения ее продолжительности и увеличения кол-ва кислого катализатора. О. С.

7935. Отделка тканей. Кайраков (Фиксиране на платовете. Кайраков Н.), Лека промишленост, 1954, **3**, № 12, 13—14 (болг.)

Во избежание последующей усадки, шерстяные и полушерстяные ткани после окраски и валяния отделывают путем перематывания в натянутом состоянии с одного дубового, обшитого полотном, горизонтального вала на другой, пропуская при этом через ванну с теплой водой (45—50° для полушерстяных тканей и малопрочных красителей, до 70° для тканей, окрашенных хромирующимися или кислотными красителями). Иногда для усиления окраски ткани в воду добавляют 1% (по весу ткани) HCOOH или CH_3COOH. При отделке завитых тканей (онде, букле) их наматывают на вал неплотно и пропускают через машину дважды, при 70—80°, каждый период обработки равен 30 мин., затем ткань охлаждают, центрифугируют и сушат. З. Б.

7936. Химия неионогенных поверхностноактивных веществ и их применение в текстильной промышленности. Елинек, Мейхью (Nonionic surfactants their chemistry and textile uses. Jelinek Charles F., Mayhew Raymond L.), Text. Res. J., 1954, **24**, № 8, 765—778 (англ.)

Обзор хим. и физ. свойств неионогенных вспомогательных в-в, получаемых на основе окиси этилена, и областей их применения. Библ. 27 назв. О. С.

7937. Флуоресцирующие красители. Дерибере (Fluoreszierende Farben. Déribéré Maurice), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 9, 1037—1038 (нем.)

Флуоресцирующие красители (ФК) применяются для обработки текстильных изделий (декоративных, зонтичных тканей, оптич. отбелки). ФК отличаются тем, что превращают в длинноволновый свет не только УФ-лучи, но и коротковолновые видимые лучи и тем усиливают основную окраску. Для произ-ва ФК применяются родамин, эозин, аурамин, тиофлавин, а также соль амино-Г-кислоты. В качестве носителей служат мочевиноформальдегидные, акриловые и меламиновые смолы, коэфф. преломления которых должен возможно меньше отличаться от коэфф. преломления красителя. Практически применяют пленки толщиной 0,075 *мм* и конц-ией красителя 0,0004 *г/см*³. Приведен пример приготовления ФК. З. П.

7938. О применении маисового крахмала в текстильной промышленности. Хаккаби (The use of corn starch in the textile industry. Huckabee Marvin L.), Trans Amer. Assoc. Cereal Chemists, 1954, **12**, № 3, 233—243 (англ.)

Указывается уменьшение опасности перевосстановления многих кубовых красителей при добавке декстрина; описано применение крахмала, его карбоксиметильных производных и бритишгома для печати, а также использование крахмала, декстрина и продуктов окисления крахмала в отделке тканей. Н. С.

7939. Разработка конструкции и производственное освоение опытного образца сигнализатора этапов процесса крашения. Шибко Н. А., Науч-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та шерсти, 1953, № 8, 91—97

Описан световой сигнализатор этапов процесса крашения шерстяных тканей хромирующимися красителями, состоящий из часового механизма, диска с контактными пластинами, индикаторной стрелки, прозрачной шкалы, разделенной на цветные секторы, и ламп, укрепленных в корпусе прибора под соответствующими секторами. Стрелка совершает полный оборот за один цикл крашения (8 час.) Площади секторов (и дуги, описываемые стрелкой) пропорциональны длительности соответствующих этапов; смена этапов сопровождается последовательным включением ламп, освещающих изнутри цветные секторы. Л. Б.

7940. Огнестойкость тканей. Бейкер (Flammability of clothing textiles. Baker Cameron A.), Papers Amer. Assoc. Text. Technologists, 1953, **8**, № 4, 194—198 (англ.)

Краткий обзор развития методов испытания тканей на воспламеняемость и горючесть. Описаны типы приборов, предложенных для указанной цели, а также методы испытаний, принятые в США. Библ. 6 назв. З. П.

7941. Применение металлических трубок в лондерометре для определения динамической абсорбции. Мандикос (The use of metal tubes in the launder-ometer for the dynamic absorption test. Mandikos George J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 13, P402 — P404 (англ.)

Для определения «динамич. абсорбции», характеризующей устойчивость гидрофобных пропиток тканей и их равномерность (Amer. Dyestuff Reporter, 1946, **35**, 243, 272, 288), предложено вместо спец. шестигранного вращающегося сосуда использовать лондерометр. Испытуемые взвешенные образцы закладываются в металлич. трубки длиной 20 *см* и диам. 9 *см*; туда же вносят 200 стальных шариков диам. 0,6 *см* и 300 *мл* дистилл. воды при 27°. После обработки в лондерометре в течение 20 мин. при 42 об/мин образцы вынимают, отжимают на плюсовке и определяют кол-во поглощенной влаги. Л. Б.

7942 К. Методы определения устойчивости окрасок по серой шкале. Левандовский (Metody oznaczania trwałości wybarvień w oparciu o szarą skalę. (Oprac. red.) Lewandowski Jerzy, Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spozywczego, 1954, 44 st, 3 tabl., 12 zł.) (польск.)

7943 П. Способ шлихтования текстильных волокон. Неллес, Гензель (Verfahren zum Schlichten von Textilfasern. Nelles Johannes, Gensel Herbert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 912925, 3.06.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10625 (нем.)]

Шлихтование текстильных волокон производится р-ром или эмульсией полиэфиров, полученных из малеиновой к-ты и (или) фумаровой к-ты и ди- или полиэтиленгликоля. Могут быть добавлены и другие в-ва. Напр., вискозный шелк в мотках пропитывается при 30° 20%-ным водн. р-ром продуктов поликонденсации,

состоящих из 96 ч. ангидрида малеиновой к-ты и 460 ч. деказтиленгликоля, и сушится при 50°. П. Ч.

7944 П. Шлихта для основ из пряжи натуральных и искусственных волокон. Де-Виллель, Мишо (Produit d'encollage sur fibres naturelles et artificielles assurant sur métier à tisser la lubrification des fils de chaîne et des surfaces de frottement. De Villele P. V., Michaud M. H.). Франц. пат. 1051373, 15.01.54 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 48, 166 (франц.)]

Шлихта повышенного антифрикционного действия, позволяющая полностью или частично заменять обычно применяемые проклеивающие в-ва и придающая основе максим. эластичность. Шлихта изготовляется из талька, олеата натрия, олеата калия и воды. Этот продукт готовится в виде мазеобразной пасты, которую при употреблении разбавляют водой. При длительном хранении в пасту вводятся дополнительные в-ва, предохраняющие шлихту от разложения и порчи. Продукт выпускается также в виде порошка. А. Л.

7945 П. Способ отбеливания кислым раствором хлорита. Мартина, Пфейфер (Verfahren zum Bleichen mit sauren Chloritlösungen. Martina Aldo, Pfeifer Gustav). Австр. пат. 178343, 26.04.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 14, 8555—8556 (англ.)]

Текстильные волокна отбеливают кислым р-ром хлорита в аппаратах из нержавеющей стали. В ванну добавляют NaN_3 иногда в смеси с нитратами, сульфатами, безводн. фосфатами и (или) смачивателями. Состав ванны для отбеливания ткани (на 1 *л*): 2 *г* $NaClO_2$ (80%-ной), 1 *мл* HCOOH (85%-ной) и 0,5—1 *г* NaN_3. Отбеливание ведется при 50—60° в течение 1 часа. Р-р для отбеливания хлопка содержит (на 1 *л*): 0,8—1,2 *г* $NaClO_2$ (80%-ной), 0,5—1 *мл* CH_3COOH (98—100%-ной), 0,5 *г* смачивателя типа додецилбензолсульфоната, 0,1—0,5 *г* NaN_3 и 1—0,5 *г* $Na_4P_2O_7$. Обработка ведется в течение 1 часа при 60—90°. А. Л.

7946 П. Способ отбелки целлюлозных волокон и текстильных изделий из них (Procédé de blanchiment des fibres de cellulose et des produits textiles en fibres de cellulose) [Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries]. Франц. пат. 1062153, 20.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 490 (франц.)]

Предварительно очищ. изделие равномерно пропитывается водн. р-ром какого-либо хлорита с pH ⩾ 7, предпочтительно в щел. среде. После удаления избытка р-ра хлорита изделие сушат без промывки. А. Л.

7947 П. Процесс отбеливания и улучшения окраски материалов (Process for the whiteness or colour of materials) [Ilford Ltd]. Англ. пат. 712764, 28.07.54 Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2921, 814 (англ.)]

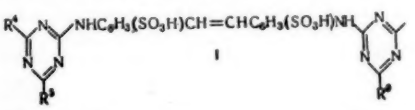
Способ улучшения свойств природных или синтетич. материалов, напр. тканей, полимеров, бумаги, картона и др. состоит в том, что при произ-ве их применяется 0,01—1% (от веса материала) соединения ф-лы: $R'CH \cdot CH(R) \cdot C(R'') = N - NR'''$, где R — углеводородный остаток, замещ., или незамещ. R′ — H или замещ. углеводородный остаток, R″ — фенил или нафтил; R‴ — арил. Обработка соединениями этого типа уничтожает природную желтизну материалов и способствует получению более ярких и прочных окрасок. А. П.

7948 П. Производное стильбена, применяемое в качестве отбеливающего вещества. Вильсон (Stilbene derivative for use in whitening textile materials. Wilson R. H.) [Imperial Chemicals Industries, Ltd]. Англ. пат. 704974, 3.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, 278 (англ.)]

Производное стильбена, имеющее бо́льшую отбеливающую способность, чем производные стильбена по англ. пат. 624052, представляет собой 4,4′-ди-(2-*n*-дифениламино-4-этаноламино-1, 3, 5-триазин-6-иламино)-стильбен-2,2′-дисульфокислоту. Это соединение применяется в виде Na-, K- или NH_4-соли и в смеси (0,001—0,1 вес. %) с мыльным порошком или другими моющими средствами. Соединение может быть получено путем конденсации двух молекул цианурхлорида с 1 молекулой 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты (или ее соли), 2 молекулами моноэтаноламина и 2 молекулами 4-аминодифенила. А. Л.

7949 П. Оптически отбеливающие вещества (Agents de blanchiment optique) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1053948, 5.02.54 [Teintex, 1954, **19**, № 9, 709—711 (франц.)]

Оптически отбеливающие в-ва получают р-цией 1 моля 4,4′-диаминостильбена или его карбоксильных или сульфопроизводных с 1 молем ароматич. моноамина или 0,5 моля ароматич. диамина. Указанные амины



I

содержат не менее 2 ароматич. ядер, связанных карбоксамидными группами, а также группы, сообщающие водорастворимость. В качестве примера приведены в-ва с общей ф-лой: $R'HNC_6H_3(R^2)CONHC_6H_3(R^3)NHR^1$, где R^2 и (или) R^3 — группы, придающие водорастворимость; R и (или) R′ — одновалентный остаток ф-лы I (R^4, R^5 и R^6 — Cl, OH или NH_2), кроме того, R и R^1 могут также содержать алкил-, арил- или алкоксигруппы. Эти в-ва пригодны для оптич. отбеливания целлюлозы, кожи, мыла и моющих веществ. О. С.

7950 П. Способ получения прочных окрасок. Фукс (Verfahren zur Herstellung echter Färbungen. Fuchs Sigismund) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 886139, 10.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4492 (нем.)]

Патентуется способ получения прочных окрасок на волокнистых материалах кислотными красителями, содержащими одну или несколько групп — SO_2 — $CH = CH_2$ или — SO_2 — CH_2 — CH_2 — X, где X — галоид или группа — O — SO_3H. В красильные ванны добавляют H_2SO_4 или ее соли, а также восстанавливающие в-ва, напр. тиомочевину, формальдегидсульфоксилат, HCOOH, амидосульфокислоты, бензолсульфиновую к-ту или их соли. Л. Б.

7951 П. Способ крашения полимеров акрилонитрила (Method of dyeing structures comprising the acrylonitrile polymers) [Chemstrand Corp.]. Англ. пат. 713884, 18.08.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 11, 522 (англ.)]

Применение при крашении кислотными красителями HNO_3 вместо H_2SO_4 дает более интенсивное окрашивание и лучшее проникновение. HNO_3 можно применять в меньшем кол-ве, чем H_2SO_4, и вести крашение при более низкой т-ре. Прочности окрасок не ниже получаемых с применением H_2SO_4. В. У.

7952 П. Улучшение окрашиваемости синтетических волокон. Номура (Improving the dyeability of synthetic fibers. Nomura Shinzo). Япон. пат. 2139, 21.04.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2087 (англ.)]

Винилоновое штапельное волокно погружают на 10—20 мин. в 3%-ный колл. р-р фиброина, промывают и сушат. Обработанное волокно приобретает сродство к прямым, кислотным и основным красителям. О. С.

7953 П. Способ крашения (Procédé de teinture et

matières teintes par ce procédé) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1035724, 28.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2782—2783 (нем.)]

Применяют комплексные металлич. соединения, содержащие 1 атом Co или Cr на 2 моля различных *o, o'*-диоксиазокрасителей или на 1 моль *o, o'*-диоксиазокрасителя и 1 моль *o*-окси-*o'*-аминоазокрасителя. Эти красители не должны содержать никаких групп, способствующих растворению в воде, кроме сульфамидных групп, причем красильная ванна во избежание отщепления комплексообразующего металла должна иметь достаточно высокий pH. Растворяют 3 ч. комплексного соединения, содержащего 1 Cr-атом, на 1 моль красителя 2-аминофенол-4-сульфамид → 2-нафтол и 1 моль красителя 2-амино-5-нитрофенол → 2-нафтол, в 4000 ч. воды, прибавляют при 40—50° 10 ч. Na_2SO_4 и после добавления 2 ч. 40%-ной CH_3COOH окрашивают при кипении 100 ч. шерсти; получают темносинюю окраску, прочную к стирке и свету. В. У.

7954 П. Способ крашения изделий из суперполиамидных или полиуретановых волокон. Мюллер, Пфицнер (Verfahren zum Färben von Gebilden aus Superpolyamiden oder-urethanen. Müller Joachim, Pfitzner Helmut) [Badische Anilin und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 912207, 28.05.54 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 11, 1090 (нем.)] Доп. к пат. 886293 (см. РЖХим, 1955, 35810)

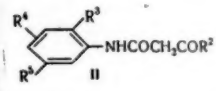
Изделия обрабатывают нейтр. водн. р-ром или суспензией комплексных соединений хрома и азометиновых красителей, содержащих не менее одной сульфамидной группы, но не содержащих сульфогрупп. О. С.

7955 П. Способ крашения пирантроновыми красителями и красильные составы. Мекко (Pyranthrone dye composition and process for dyeing. Mecco Jerry M.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 507319, 507320, 16.11.54

Волокнистые материалы окрашивают по кубовому способу солями щел. металлов лейкосоединений пирантроновых красителей нагреванием окрашиваемого материала при т-ре ~ 100° в красильной ванне, содержащей краситель (напр., пирантрон), сильную щелочь, восстановитель и N-содержащее в-во в кол-ве не меньше 25% от веса красителя. В качестве N-содержащего в-ва применяют: нитрит, напр. $NaNO_2$ (пат. 507319) или в-во, у которого N-атом связан по крайней мере одной ковалентной связью с O и по крайней мере одной ковалентной связью с каким-либо элементом, кроме O и N, напр. NH_2OH (пат. 507320). В. У.

7956 П. Способ получения на ацетилцеллюлозных, полиамидных или полиуретановых волокнах окрасок, не изменяющихся в условиях повторного крашения в смесях с другими волокнами (Procédé d'obtention de teintes solides à la surteinture sur de l'acétylcellulose ainsi que sur des polyamides ou polyuréthanes linéaires) [Naphtol Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1062794, 27.04.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 4, 725—726 (франц.)]

Указанные материалы обрабатывают аминосоединениями (I) общей ф-лы $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2N(R)(R^1)$ (в бензольном ядре могут содержаться и другие заместители, напр. алкил, алкоксил или галоид; R — H или алкил; R^1 — алкил, аралкил, арил или гидроароматич. остаток; в частности, R — алкил, если группа $-SO_2N(R)(R^1)$ находится в орто-положении к аминогруппе, или R^1 — алкил, содержащий не менее 3 атомов C) и щел. соединениями ариламидов ацилуксусных к-т ф-лы II (R^2 — алкил или фенил, R^3 — алкил или алкоксил, R^4 — H, галоид или алкоксил, R^5 — алкил, алкоксил или галоид, в частности, если R^3 — алкоксил, то R^4 — галоид и R^5 — алкил или алкоксил, или R^4 — алкоксил, а R^5 — галоид; если R^3 — алкил, то R^4 — галоид и R^5 — алкоксил). После обработки I и II диазотируют на волокне и проявляют в теплой ванне. Н. С.



II

7957 П. Способ получения на ацетилцеллюлозных, полиамидных или полиуретановых волокнах окрасок, не изменяющихся при повторном крашении (Procédé d'obtention de teintes solides à la surteinture sur de l'acétyl-cellulose ainsi que des polyamides ou polyuréthanes linéaires) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1065902, 31.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 987 (франц.)]

Указанные материалы обрабатывают водн. р-ром аминосоединения общей ф-лы $H_2NC_6H_4CON(R)(R')$ (бензольное ядро может содержать другие заместители, напр. алкил, алкокси или арилоксигруппу или галоид; R и R′ — H, алкил, аралкил, арил или гидроароматич. группа, причем R или R′ не являются атомами H, если группа — CON(R)(R′) находится в орто-положении к аминогруппе) и щел. соединением ариламида 2,3-оксинафтойной к-ты (содержащим в ариламидном остатке алкоксигруппу, и, возможно, другие заместители, напр. галоид, метил или алкоксил), после чего диазотируют на волокне и проявляют в теплой ванне. О. С.

7958 П. Получение прочных окрасок на ацетатных, полиамидных и полиуретановых волокнах. Фишер, Мурис (Verfahren zur Herstellung überfärbeechter Färbungen auf Acetyl cellulose sowie linearen Polyamiden oder Polyurethanen. Fischer Ernst, Muris Franz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 914246, 28.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 927 (нем.)]

В доп. к пат. ГФР 897991 (РЖХим, 1956, 1948) для получения прочных окрасок на изделиях из ацетилцеллюлозы, линейных полиамидов и полиуретанов применяют в качестве диазокомпоненты соединение ф-лы: $NH_2C_6H_4SO_2N(R)(R')$, где бензольный остаток может содержать еще и другие заместители, как, напр., алкил, алкокси-, арилоксигруппы или атом галоида; R и R′ — аралкил, арил, гидроароматич. остаток или группа N(R)(R′) является остатком пиперидина. Н. П.

7959 П. Способ крашения смесей из шерсти и штапельного вискозного волокна. Кирст (Verfahren zum Färben von Mischungen aus Wolle und Zellwolle aus regenerierter Cellulose. Kirst Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 896038, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 4491 (нем.)]

Способ состоит в сочетании на волокне ариламидов 2,3-оксинафтойной к-ты, 2,3-оксикарбазолкарбоновой к-ты или оксибензокарбазолкарбоновой к-ты с диазотированными 4-галоид-2,5-диметоксианилинами. О. С.

7960 П. Способ крашения. Уорд, Хаггерти (Dyeing process. Ward George C., Haggerty William T., Jr) [Celanese Corp. of America]. Канад. пат. 507150, 9.11.54

Суспензионный способ крашения кубовыми красителями текстильных материалов из органич. кислых эфиров целлюлозы (напр., ацетилцеллюлозы), отличающийся применением сильнощелочной восстановительной ванны, содержащей 0,2—1,2 вес. % NaOH, 0,2—1,2 вес. % гидросульфита натрия, 50—80% воды и 20—50 вес. % смешивающегося с водой органич. в-ва, способствующего набуханию ацетилцеллюлозы (напр., изопропилового или диацетонового спирта); текстильный материал обрабатывают в этой ванне при 30—60° в течение 15—90 сек. О. С.

7961 П. Углубление окрасок растворимыми красителями и пигментами. Нёйке (Verfahren zur Verdunklung des Tones löslicher Farb- und Pigmentfarbstoffe. Neuke Götz). Пат. ГФР 901384, 11.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10823 (нем.)]

Способ углубления окрасок растворимыми красителями и пигментами заключается в том, что к р-рам или суспензиям их добавляют смесь нескольких разноцветных красителей, дающую однотонную окраску. О. С.

7962 П. Способ получения прочных к пластификаторам окрасок при крашении и печати (Procédé de préparation de teintures et d'impressions solides aux plastifiants) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1056953, 4.03.54 [Teintex, 1954, **19**, № 11, 861—863 (франц.)]

Способ крашения и печати состоит в применении паст, содержащих в качестве связующего в-ва виниловые полимеры или сополимеры, пластификатор и нерастворимый в воде азокраситель, получаемый сочетанием диазотированных аминов общей ф-лы *м*-(или *п*)- $H_2N.C_nH_4CONHR$ (бензольный радикал замещен, а R — H, алкил, арил или остаток гидроароматич. соединения) с ариламидами 2,3-оксинафтойной, 2-оксиантрацен-3-карбоновой, 2-оксикарбазол-3-карбоновой, 3-оксидибензофуран-2-карбоновой, 3-оксидибензотиофен-2-карбоновой или 7,8-бензокарбазол-3′-окси-2′-карбоновой к-т. Упомянутые составляющие не содержат групп, способствующих растворению в воде. При крашении и печати получаются оранжевые, красные, бордо, фиолетовые и коричневые окраски на животных и растительных волокнах, на волокнах из регенерированной целлюлозы и на бумаге. Н. С.

7963 П. Способ получения набивных тканей и состав печатной краски. Джинетт (Verfahren zur Herstellung von farbig bedruckten Geweben und Druckmasse hierfür. Jenett Henry) [Interchemical Corp.]. Пат. ГФР 913166, 10.06.54 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 11, 1090 (нем.)]

На ткань наносят обычным способом определенное кол-во эмульсии, одна из фаз которой более чем на 20% состоит из летучей жидкости. Вторая фаза состоит из окрашенного лака, распределенного в р-ре связующего в-ва. Лак, по существу, не смешивается с летучей жидкостью. Таким образом, напечатанные места состоят из многочисленных отдельных мелких частиц лака, расположенного на наружных поверхностях нитей ткани, причем внутренняя часть нитей и промежутки между ними не содержат таких кол-в связующего в-ва, которые могли бы склеить нити. О. С.

7964 П. Окраска тканей. Краус, Уэйнрайт (Colouration of fabrics. Krause Leonard, Wainwright James A.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 508042, 7.12.54

Способ получения узоров на текстильных материалах, напр. на ацетатном шелке, заключается в запаривании материала после печатания краской, состоящей, в основном, из керосина, воды и, возможно, этилового спирта (в кол-ве до 10%), образующих эмульсию с водорастворимой метилцеллюлозой (напр., метилцеллюлозой с вязкостью 300—1000 *спуаз* в виде 2%-ного р-ра при 25°), и красителя (напр., водонерастворимого красителя для ацетатного шелка). В краске содержится 45—75% керосина и 0,25—0,75% метилцеллюлозы. О. С.

7965 П. Способ крашения и печатания текстильных материалов (Procédé pour teindre et imprimer des textiles) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1061636, 14.04.54 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 50, 139 (франц.)

Способ печатания и крашения текстильных материалов водонерастворимыми красителями состоит в фиксации красителей с помощью органич. связующих, в которых они растворимы; подбираются связующие, растворимые или эмульгируемые в воде. Выбор красителей определяется свойствами применяемых связующих. Могут быть использованы спиртораствори мые красители, красители для ацетатного шелка, содержащие алкильные радикалы с длинными цепями и т. п. В качестве связующих применяются натуральные или синтетич. смолы или эластомеры, способные связываться с пигментами. Л. Б.

7966 П. Аппарат и способ получения фотографических изображений на текстильных изделиях. Вастелс (Materiel et procédé pour l'obtention d'images photographiques sur textiles et materiaux souples. Wasteels M.). Франц. пат. 1055783, 22.02.54 [Teintex, 1954, **19**, № 9, 711 (франц.)]

Аппарат для фотопечати на тканях состоит из вращающегося прозрачного барабана, внутри которого находится актинич. источник света; барабан заключен в двойную прозрачную оболочку с циркуляцией воздуха или с разреженным воздухом для термоизоляции источника света. Аппарат применяется для получения изображений путем фотохим. разрушения диазосоединений с проявлением азотолом и последующей обработкой формалином или металлич. солями. А. Л.

7967 П. Способ стабилизации текстильных отделочных материалов. Лейпин (Verfahren zum Stabilisieren von Textilveredelungsmitteln. Leupin Oskar) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»)]. Пат. ГФР 874898, 27.04.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8247 (нем.)]

Для стабилизации ванн, содержащих метилольные соединения, напр. диметилолмочевину (I), и кислые или выделяющие к-ту в-ва, в ванну вводят 5—20% амидов низкомолекулярных алифатич. к-т, напр. формамид, ацетамид (II), амид масляной к-ты или их метилольные соединения. Напр., к р-ру, содержащему 150 ч. I в 1000 ч. воды, добавляют 15 ч. II и 2 ч. $AlCl_3$ (кристаллич.). Полученные р-ры могут долго храниться и служат для придания тканям несминаемости. О. С.

7968 П. Способ получения и применения материалов для отделки текстильных изделий. Гальярди (Materials for finishing textiles and processes for producing and using the same. Gagliardi Domenick D.) [Sun Chemical Corp.]. Пат. США 2693460, 2.11.54

Термореактивная смола, пригодная для отделки текстильных материалов, получается взаимодействием 1 моля мочевины, тиомочевины, моноалкилированной мочевины, моноалкилированной тиомочевины, гуанилмочевины, биурета, дициандиамида или гуанидина с 2,5—3,5 молями безводн. продукта, который отдает CH_2O в условиях р-ции, и с 3—4 молями незамещ. алифатич. спирта, содержащего не более 4 атомов С; р-ция проводится сначала в щел. и затем в кислой среде с образованием смолообразного продукта неполной конденсации, с последующим взаимодействием этого продукта в кислой среде с ~ 0,1—2,6 молями незамещ. алифатич. амида, содержащего по крайней мере 12 атомов С. О. С.

7969 П. Способ обработки тканей. Блис, Марш (Procédé de traitement des tissus et tissus résultant de l'application de ce procédé. Blease Ronald A., Marsh John T.) [Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd]. Франц. пат. 1065509, 26.05.54 [Teintex, 1955, **20**, № 2, 141 (франц.)]

Для придания целлюлозным тканям несминаемости и увеличения устойчивости к истиранию их пропиты-

вают водн. р-ром мочевиноформальдегидного конденсата, содержащего 1,6 моля CH_2O на 1 моль мочевины, в присутствии кислого катализатора конденсации и затем прогревают в атмосфере, содержащей не менее 10% (лучше 20—50%) сухого пара. В обработанной ткани должно содержаться 20% сухой смолы. О. С.

7970 П. Способ облагораживания целлюлозных текстильных материалов (Procédé d'ennoblissement des fibres en matières cellulosiques) [The Bradford Dyers Association Ltd]. Франц. пат. 1053849, 5.02.54 [Teintex, 1954, **19**, № 9, 713 (франц.)]

Способ обработки целлюлозных текстильных материалов для снижения усадки, увеличения носкости и уменьшения водопоглощения состоит в пропитке материала р-ром или водн. дисперсией продукта взаимодействия щел. бисульфита с изоцианатом, напр. с гексаметилендиизоцианатом, или с амидом, напр. с ацетамидом или мочевиной, амидинином или аминотриазином. После пропитки ткань сушат и нагревают 10 мин. при 125°. А. Л.

7971 П. Способ обработки шерстяной ткани смолами. Долтон, Каупин (Process for resin treating wool textile material. Dalton John N., Kaupin William B.) [Pacific Mills]. Пат. США 2689806, 21.09.54

Способ состоит в пропитке шерстяной ткани водн. р-ром, содержащим 5—10% (от веса ткани) смолообразующего материала, в состав которого входит метилолмеламин; затем влажная ткань, полностью и равномерно пропитанная и содержащая свыше ~ 20% р-ра, нагревается токами высокой частоты (порядка 5—50 *Мгц*) в течение 0,3—5 мин. при т-ре не выше 100° для отверждения смолы. Обработанная таким образом ткань не садится при стирке, эластична, мягка на ощупь и имеет лучшую прочность на разрыв. чем необработанная. А. П.

7972 П. Способ обработки шерсти (Procédé de traitement de la laine) [Sté Kroy Unshrinkable Wools Ltd]. Франц. пат. 1058463, 16.03.54 [Teintex, 1954, **19**, № 12, 953 (франц.)]

Способ снижения усадки шерсти состоит в обработке ее при pH 2,2—3,5 и т-ре 4—24° в течение 30—70 сек. водн. р-ром, содержащим ионы ClO^- (0,035—0,09% активного хлора). Это содержание активного хлора поддерживается постоянным систематич. подкреплением рабочего р-ра добавками соответствующего реагента. Обработанная шерсть отжимается. А. М.

7973 П. Обработка шерсти и шкур животных в вакууме газообразными веществами (Gaseous treatment in vacuo of wool and similar animal fibres or materials made therefrom, when mixed with other fibres or yarns, including the treatment of wool- or hair-bearing pelts or pressed skins of animals) [Wool Industries Research Association]. Англ. пат. 714829, 1.09.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 11, 524 (англ.)]

Патентуемый способ отличается тем, что при обработке тканей, содержащих шерсть, или шкур газообразным хлором или бромом по способу, описанному в англ. пат. 417719 (J. Soc. Dyers and Colourists, 1935, **61**, 81), рекомендуется товар после сушки и перед пропусканием через вакуум-камеру охлаждать, чем достигается миним. повреждаемость неживотных волокон, входящих в состав тканей, и дермы шкур. А. П.

7974 П. Способ придания тканям непромокаемости (Procédé d'imperméabilisation de tissus) [Union Chimique Belge Soc. An.]. Франц. пат. 1054423, 10.02.54 [Teintex, 1954, **19**, № 9, 713 (франц.)]

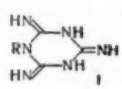
Способ состоит в пропитке ткани р-ром, содержащим: 0,5—10 ч. полисилоксановой смолы, 1 ч. алкилтитаната, напр., октил-, бутил- или этилтитаната, 100 ч. р-рителя, как, напр., CCl_4 или уайт-спирита, 0—6 ч. пластификатора, напр., металлич. соли высшей жирной к-ты или остатков от перегонки каменного угля или нефти. Пропитанная ткань сушится и нагревается при т-ре ниже 150°. А. Л.

7975 П. Метод получения устойчивой дисперсии, придающей водоотталкивающие свойства текстильным материалам (Verfahren zur Herstellung von beständigen, zum Wasserabstossendmachen von Textilstoffen geeigneten Dispersionen) [Böhme Fettchemie-G. m. b. H.]. Швейц. пат. 295020, 16.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8481 (нем.)]

Материал пропитывают водн. эмульсией воскообразного в-ва, которое эмульгируется колл. $Al(OH)_3$ при прибавлении сахара и мочевины. Н. С.

7976 П. Придание целлюлозным материалам свойств шерсти с помощью изомеламиновых смол. Кропа (Animalizing treatment of cellulosic material with isomelamine resins. Kropa Edward L.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2684920, 27.07.54

Способ придания целлюлозным материалам свойств шерсти и понижения их водопоглощения состоит в обработке их полимеризующимся продуктом конденсации альдегида и соединения ф-лы I (R — арил или алкил), после чего следует нагревание в кислой среде для отверждения продукта конденсации. А. П.



I

7977 П. Отделка текстильных материалов. Найлс (Treatment of textile materials. Niles George E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2698264, 28.12.54

Способ состоит в обработке материала водн. суспензией щел. или аммонийной соли сополимера стирола, метилстирола, бутилстирола или хлорстирола с малеиновым ангидридом или неполным изопропиловым эфиром малеиновой к-ты и $CaCO_3$ в кол-ве 5—30% от веса соли сополимера. Соль сополимера берется в кол-ве 1—10% от веса материала. При последующей сушке материала при 80—150° образуется нерастворимая Са-соль сополимера. О. С.

7978 П. Обработка волокон. Ямогоси (Treatment for fibers. Yamogoshi Tadao, et al) [Nissan Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 797, 16.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14232 (нем.)]

Шерстяные волокна обрабатывают р-ром 0,07 ч. бромистого додецилпиридиния в 100 ч. воды и после промывки погружают в р-р, содержащий в 100 ч. воды 0,4 ч. 20%-ного геля SiO_2 и 0,25 ч. картофельного крахмала, затем сушат и получают волокна, содержащие 0,01—0,1% SiO_2. П. Ч.

7979 П. Способ облагораживания текстильных изделий (Procédé pour l'ennoblissement de textiles) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1064857, 18.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 726 (франц.)]

Текстильные изделия обрабатываются при 100—140° р-ром, содержащим диальдегиды и моно- или полиметилольные производные глиоксальуреинов. А. Л.

7980 П. Способ отделки тканей. Расселл, Аллен (Finishing process and fabric. Russell William W., Allen Herman C.) [Sayles Finishing Plants, Inc.]. Пат. США 2689194, 14.09.54

Способ отделки целлюлозных тканей заключается в осаждении на волокнах ткани механически деформируемых целлюлозных материалов, диспергированных в воде. Эти материалы способны реагировать с формальдегидом. После осаждения ткань, свободную от кислотных катализаторов, каландрируют, затем ка-

ландрированную ткань пропитывают формальдегидом или соединением, отдающим формальдегид, с добавлением катализатора р-ции между формальдегидом и целлюлозным материалом и нагревают. А. Л.

7981 П. Способ отделки тканей. Кларк (Method of and means for finishing fabrics. Clarke L. J.) [Franklin and Son Ltd, W.]. Англ. пат. 707322, 14.04.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 6, 257 (англ.)]

Ткань, содержащая 10—50% влаги, проходит под натяжением по выпуклой металлич. поверхности, нагретой до т-ры выше 100°. Натяжение ткани создается разницей в скоростях поступления и прохождения ткани по нагретой поверхности. Этот способ придает ткани блеск без применения спец. лощения и позволяет избежать сплющивания кромок. А. Л.

7982 П. Способ обработки ткани для снижения усадки (Procédé et dispositif de traitement de tissus pour les rendre irrétrécissables) [Famatex G. m. b. H.]. Франц. пат. 1058405, 16.03.54 [Teintex, 1954, **19**, № 12, 953 (франц.)]

Способ состоит в том, что ткань проходит зоны сушки, прерываемые одной или несколькими зонами увлажнения. Ткань проходит через установку в свободном состоянии с тем, чтобы она могла легко садиться. А. Л.

7983 П. Способ удаления пятен любого происхождения с текстильных изделий (Produit pour enlever les taches de toutes origines, notamment sur les articles textiles) [Soc. Française de Produits Ménagers et d' Hygiène Générale «P. M. H.»], Франц. пат. 1069219, 6.07.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 237 (франц.)]

Продукт для удаления пятен состоит из инертного в-ва растительного происхождения, пропитанного смесью этилового спирта, бензола, трихлорэтилена, скипидара, водн. р-ра аммиака или Na_2CO_3 и сульфированного лаурилового спирта в таких соотношениях, чтобы смесь была невоспламеняемой. О. С.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

7984. Алкалоиды *Sabadilla*. IV. Выделение вератридина и цевалина разделительной хроматографией. Свобода, Паркс (Sabadilla alkaloids. IV. Separation of veratridine and cevadine by partition chromatography. Svoboda Glenn R., Parks Lloyd M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 10, 584—588 (англ.)

Применена разделительная хроматография для выделения в чистом виде вератридина и цевадина из продажного вератрина и из приготовленной смеси вератридина и цевадина 1 : 1, а также из суммы алкалоидов, извлеченных экстракцией из семян *Sabadilla* при помощи технич. гексана. Разделительные колонки заполнялись кремневой к-той (100 меш). Адсорбция протекала при pH 4 и 4,25. Вымывание алкалоидов проводилось хлороформом. Вератридин был получен с коэфф. экстинкции при 262 *мμ* 1938, а цевадин с т. пл. 212,5—214,5°. В. П.

7985. О стабильности витамина B_{12} в водных растворах. Пончи (Sulla stabilita'della vitamina B_{12} nelle soluzioni acquose. Ponci R.), Farmaco. Ed. scient., 1954, **9**, № 9, 467—472 (итал.; резюме англ.)

Приведены результаты определения стабильности водн. р-ров витамина B_{12} (I) после нагревания, после выдержки при ~ 20°, после хранения в течение различных периодов времени, в зависимости от значения pH, конц-ии р-ров I, разлитых в ампулы в обычных условиях и в атмосфере азота, в ампулы из нейтр. или щел. стекла. Нагревание р-ров I вызывает их изменение в зависимости от pH: наименьшие изменения наблюдаются при pH между 2 и 6. Стерилизацию р-ров I можно производить нагреванием при 120° в течение 20 мин. или при 112° — 30 мин. при pH 4—5. Конц-ия I в р-ре не влияет на изменения, вызванные различными факторами. На качество р-ра не оказывает влияние наполнение ампул в атмосфере воздуха. Качество стекла ампулы оказывает влияние на I в р-ре, что необходимо принимать во внимание в технике приготовления инъекционного р-ра I. Л. М.

7986. Применение синтетических смол в медицине и их токсичность. Сильвано (Applicazioni sanitarie delle resine sintetiche e loro tossicità. Silvano Focaccia), Chimica, 1953, **29**, № 12, 355—360 (итал.)

Описано применение жидкой смолы «портекс», р-ра акриловой смолы в толуоле и р-ров других синтетич. смол в различных областях медицины и санитарной техники и рассмотрено токсич. действие сырья, применяемого в произ-ве смол (CH_3COOH, водн. р-ры HCl и Cl_2, HNO_3, H_2SO_4, $C_6H_5NH_2$, HCHO, $C_3H_5(OH)_3$, CS_2 и др.), р-рителей смол ($C_2H_5O\,C_2H_5$, $CHCl_3$, CH_3COCH_3, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$, CCl_4, C_6H_5Cl и др.), пластификаторов (камфора, льняное и касторовое масла, парафин, нафталин и его производные), наполнителей (тальк, ZnO, SbO, TiO_2, $BaSO_4$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, каолин и др.), различных красителей, пигментов и др. Библ. 35 назв. И. З.

7987. Разделение методом противотока. Брунцелль, Хельберг (Séparations par technique simple de contre-courant. Brunzell A., Hellberg H.), Ann. pharmac. franç., 1954, **12**, № 4, 296—307 (франц.)

Описан метод разделения в-в, основанный на различной их растворимости в двухфазной смеси р-рителей путем противоточного проведения ряда экстракций. Для разделения лекарственных препаратов рекомендуются следующие пары р-рителей: 0,5 *M* водн. р-р Na_2CO_3 — эфир (I); насыщ. р-р $NaHCO_3$ — эфир (II); хлф.— 0,5 *M* р-р Na_2CO_3 (III); хлф.— насыщ. р-р $NaHCO_3$ (IV); хлф.—0,5 *M* р-р HCl (V); 0,5 *M* р-р HCl—эфир (VI). Приведены коэфф. распределения $K = C_1/C_2$ аллилизопропилбарбитуровой к-ты в I—6,9; II—0,17; III—0,03; IV—1,4; этилциклогексенилбарбитуровой к-ты в III—0,03; IV—1,7; метилциклогексенил-N-метилбарбитуровой к-ты в III—2,1; IV—40; фенилэтилбарбитуровой к-ты в I—24; II—0,60; III—0,01; IV—0,37; этилизоамилбарбитуровой к-ты в II—0,05, IV—8,6; теофиллина в II—28, IV—0,14; аспирина в III, IV — $K < 0{,}01$; α, β-дифенилэтилникотинамида в III—62; пирамидона в V—0,07; антипирина в V—1,2; VI—$K > 100$; кофеина в V—10; VI 28; фенацетина в V ~100; VI—0,25. Приведен ряд примеров разделения смесей, в том числе отделение пирамидона от хинина. С. В.

7988 П. *n*-Аминосалицилат кальция. Юкиката (Calcium *p*-aminosalicylate. Yukikata Naoo) [Hodogaya Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 3473, 22.07.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 4022 (англ.)]

К 100 *г* 99,5%-ного 2,4-$HO(H_2N)C_6H_3COONa$ (содержание *м*-$NH_2C_6H_4OH$ 0,01%) в 100 *мл* воды прибавляют частями 50 *г* $CaCl_2$, охлаждают до —10° и отцентрифуговывают продукт р-ции, который промывают 99%-ным CH_3OH и высушивают в вакууме (8 час. при 25°); выход [2,4-$HO(H_2N)C_6H_3COO]_2Ca$ 60 *г*. Я. К.

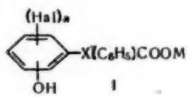
7989 П. Производное *n*-аминосалициловой кислоты и его получение. Симор, Саддаби, Сампер (Derivative of para-aminosalicylic acid and its production. Seymour D. E., Suddaby D.,

Sumpter G.) [Herts Pharmaceuticals, Lid]. Англ. пат. 711163, 23.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 1,95 (англ.)]

Реакцией 4,2,1-$NH_2C_6H_3(OH)COONa \cdot 2H_2O$ с C_6H_5COCl и NaOH в водн. р-ре получают 4, 2, 1-$NH(COC_6H_5)C_6H_3(OH)COONa$, которую растворяют в горячей воде и обработкой небольшим кол-вом $Na_2S_2O_3$, а затем $CaCl_2$ превращают в *n*-бензамидосалицилат Ca, который после высушивания при 50° содержит $5H_2O$. В-во безвкусно. И. Ш.

7990 П. Альфа-оксигалоидзамещенные коричные кислоты и их нетоксичные соли. Папа, Швенк (Alpha-substituted, hydroxy halogensubstituted cinnamic acids and nontoxic salts. Papa Domenick, Schwenk Erwin) [Schering International Research Institute]. Пат. США 2671802, 9.03.54

Патентуются соединения ф-лы (I), где X — ненасыщ. алифатич. углеводородный радикал, содержащий не меньше 2 и не больше 3 атомов C; фенильные кольца присоединены к различным атомам углеродной цепи X, а галоид имеет атомное число не меньше 17 и не больше 53; $n = 2—3$. Галоиды могут находиться только в орто- или пара-положении к OH; M представляет собою нетоксичный катион. В-ва обладают химиотерапевтич. активностью. Л. М.



I

7991 П. Способ получения метоксифенаминовой соли теофиллина. Беннет (Procédé de préparation du sel de méthoxyphénamine de la théophylline. Bennet Marshall E.) [The Upjohn Co.]. Франц. пат. 1075192, 13.10.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 3, 190 (франц.)]

Получается взаимодействием теофиллина или его соли с метоксифенамином или его солью в присутствии р-рителя (вода). Ю. В.

7992 П. Способ получения производных изоникотиновой кислоты. Фокс, Веннер (Procédé pour la préparation de dérivés de l'acide isonicotinique. Fox Herman H., Wenner Wilhelm) [F. Hoffmann-La Roche et Cie, Soc. An.]. Франц. пат. 1074818, 8.10.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 3, 190 (франц.)]

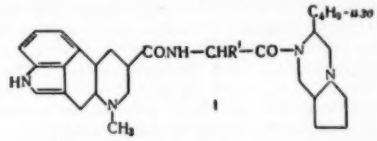
Гидразид изоникотиновой к-ты обрабатывают гетероциклич. альдегидом или кетоном общей ф-лы R — —CO — R′, в котором R′ — пиридил, тиенил или нитрофурил и их гидрированные производные, а R′ — H или алкил. Полученные продукты конденсации могут быть гидрированы. Ю. В.

7993 П. Способ получения производных пиридина. Фокс (Procédé pour la préparation de dérivés de pyridine. Fox Hermann H.) [F. Hoffmann-La Roche et Cie, Soc. An.]. Франц. пат. 1076137, 22.10.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 3, 190—191 (франц.)]

Галоидопроизводные изоникотиновой к-ты или ее соли обрабатывают в присутствии оснований замещенными гидразина общей ф-лы $H_2N — NRR'$ (R и R′ — алкилы, алкенилы, арилы, аралкилы или аралкенилы, а также заместитель, представляющий в сочетании с атомом N, с которым они связаны, вторичную N-гетероциклич. насыщ. группу из 6 элементов. Предпочтительно пользуются хлоргидратом хлорида изоникотиновой к-ты и в качестве основания, напр., пиридином. Ю. В.

7994 П. Пиперазиды производных лизергиновой кислоты. Штолль, Петржилка (Piperazides of the lysergic acid series. Stoll Arthur, Petrzilka Theodor) [Sandoz A.-G.]. Пат. США 2673850, 30.03.54

Дигидролизергил-L, L-1,2-триметилен-5-изобутилпиперазиды общей формулы I) получают обработкой гидразином пептидов общей ф-лы: R — CONH — CHR′ — $COOCH_3$ (RCO — остаток дигидролизергиновой к-ты;

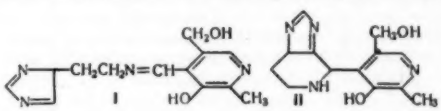


I

R′ — низший алкил или низший оксиалкил); соответствующий гидразид затем под действием HNO_2 превращают в азид общей ф-лы R — CONH — CHR′ — CON_3 и вводят последний в р-цию с L,L-1,2-триметилен-5-изобутилпиперазином. В. У.

7995 П. Способ получения N-пиридоксилзамещенных аминов. Гофман, Гаррис, Фолкерс (N-pyridoxyl substituted amines and preparation thereof. Hoffmann Dorothea H., Harris Stanton A., Folkers Karl) [Merck. and Co., Inc.]. Канад. пат. 495246, 11.08.53

Р-цией пиридоксаля с гистамином в безводн. спирте получают пиридоксальгистамин ф-лы (I), в-во желтого

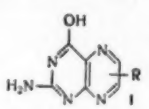


I II

цвета с т. пл. 240—241°, а в водн. спирте получают пиридоксальгистамин ф-лы (II) белого цвета с т. пл. 252—253°. Оба в-ва имеют эмпирич. ф-лу $C_{13}H_{16}N_4O_2$. А. Е.

7996 П. Способ получения 2-амино-4-оксиптеридинов (Fremgangsmåde til fremstilling af 2-amino-4-oksy-pteridiner) [American Cyanamid Company]. Дат. пат. 76602, 2.11.53

Предложен способ получения 2-амино-4-оксиптеридинов общей ф-лы (I), отличающийся тем, что 2,4-диаминоптеридин нагревают при 80—110° в течение 2—8 час. в водн. р-ре, имеющем щел. р-цию. В ф-ле I R — CH_3 или — CH_2NH-группа, замещ. при N алкилированной или неалкилированной ароматич. группой. Р-цию ведут в отсутствии окислителя, во избежание расщепления конечного продукта.



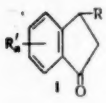
I

Примеры: а) 2,7 ч. 2, 4, 5, 6-тетраминопиримидинсульфата и 2,4 ч. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ взмучивают с 60 ч. воды при 60° в течение 10 мин. По охлаждении до 45° добавляют 1,33 ч. *n*-аминобензоилглутаминовой к-ты и NaOH до pH 3, и в течение 10 мин. вносят: 2,2 ч. дибромпропионового альдегида в уксуснокислом р-ре, 1,3 ч. J_2 и 2,5 ч. KJ в 8 ч. воды и NaOH до pH 3. Перемешивают 30 мин., поддерживая те же т-ру и pH, охлаждают, вносят 1 ч. инфузорной земли, фильтруют и промывают водой и спиртом. Кол-во сырого продукта, содержащего 2 ч. N-{4-{[(2,4- диаминопиримидо-4,5-b-пиразил)-6-метил]-амино}-бензоил]-глутаминовой к-ты, взмучивают с 4 ч. $Ca(OH)_2$ и 2000 ч. воды, нагревают 15 мин. при 60—70°, добавляют инфузорную землю и фильтруют. К фильтрату прибавляют инфузорную землю и 20%-ный $ZnCl_2$ до pH 10,6, отстаивают и фильтруют. Фильтрат нагревают до 80°, прибавляют р-р $ZnCl_2$ до pH 6,8, инфузорную землю и фильтруют. Остаток на фильтре взмучивают с 4 ч. $Ca(OH)_2$ и 1000 ч. воды, нагревают до 90°, фильтруют, добавляют к фильтрату разб. соляной к-ты до pH 4, охлаждают и фильтруют с инфузор-

ной землей. Остаток на фильтре взмучивают с 4 ч. $MgCO_3$ и 700 ч. воды, нагревают до 85—90°, прибавляют активированный уголь и фильтруют. Устанавливают pH фильтрата ~4, охлаждают и фильтруют. В остатке 1,1 ч. продукта, 0,5 ч. которого растворяют в 20 ч. 1 н. NaOH и нагревают 6 ч. при 100°, пропуская N_2. Охлаждают, доводят водой до 100 ч. и устанавливают pH 3. Получено 0,394 ч. продукта, содержащего по хим. анализу 70,1%, а по биологич. испытанию 65,5% птероилглутаминовой к-ты; б) взвесь 26 ч. дигидрата 2,4,5,6-тетраминопиримидинсульфата, 24 ч. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 15 ч. *n*-метиламинобензойной к-ты в 700 *мл* воды нагревают 5 мин. до 80°, устанавливают pH 3 и добавляют 59 ч. 1, 1,3-трибромацетона. Смесь нагревают 1 час при 80°, поддерживая pH 3 добавлением 50%-ного NaOH. По охлаждении отфильтровывают сырую 4-{N-[(2,4-диаминопиримидо-[4,5-b]-пиразил)-6-метил]-N-метиламино}-бензойную к-ту (II). Взвесь 30 ч. II в 1 *л* воды, содержащей 6 ч. $Ca(OH)_2$ нагревают 40 мин. при 60° и фильтруют. К фильтрату добавляют соляную к-ту до pH 3, оставляют на ночь в холодильник, фильтруют, осадок взмучивают в 750 *мл* воды, подщелоченной до pH 11—11,6 и растворяют осадок, нагревая до 80°, затем охлаждают до 20°, устанавливают pH 7, фильтруют, добавляют соляную к-ту до pH 4—5 и снова фильтруют. Осадок взвешивают в 500 *мл* воды, добавляют MgO до pH 8,9—9,3 и нагревают с активированным углем 15 мин. при 80°. К фильтрату добавляют соляной к-ты до pH 4—5, охлаждают до 10° и через несколько часов отфильтровывают 1 *г* оранжевых кристаллов. Р-р 25 ч. этого продукта в 2500 ч. н. NaOH нагревают 6 час. при 100° в атмосфере N_2, разбавляют водой и добавляют 5 н. HCl до pH 3—4. Центрифугированием отделяют 4-{N-[2-амино-4-оксипиримидо [4,5-b]-пиразил)-6-метил]-N-метиламино}-бензойную к-ту, 85%-ной чистоты. К. Г.

7997 П. Способ получения новых производных 3-оксиндана. Шенк, Рихтер, Янзен, Блом (Verfahren zur Herstellung neuer Derivate des 3-Oxyindans. Schenck Martin, Richter Helmer, Jansen Helmut, Blohm Christer) [Schering A.-G.]. Пат. ГФР 912093, 24.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9812 (нем.)]

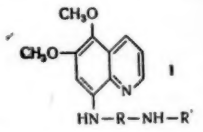
Способ получения производных 3-оксиндана отличается тем, что кетогруппу 3-оксоинданов ф-лы (I), (R — любой незамещ. или замещ. углеводородный остаток,



R′ — любой заместитель, а $n = 0—4$) восстанавливают до вторичной OH-группы, которую превращают в простой или сложный эфир, гидролизом которого снова получают изомерную OH-группу и разделяют образовавшуюся смесь изомеров. Напр., из 1-фенил-инданона-3 восстановлением скелетным Ni-катализатором + H_2 при 40° в CH_3OH получают изомерную смесь 1-фенилинданола-3, т. пл. 64—69° (т. размягч. 54°); из нее хроматографированием — рацемат, т. пл. 80—81,5°. Неразделенная смесь при р-ции с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина дает ацетат, т. пл. 42—45° (т. спекания 40°); с $SOCl_2$ в хлф. при 50° образуется 1-фенил-3-хлориндан, т. пл. 59—62°, активен против кожных грибков в разведении 1 : 30 000. 1-фенил-5-метилинданон-3, т. пл. 90—92° дает 1-фенил-метилинданол-3, т. пл. 100—102° (из водн. CH_3OH); 1-метилинданон-3 дает 1-метилинданол-3, т. пл. 74—75° (из лигр.), спекается при 72°. Фенилксилилдигидрокоричную к-ту, т. пл. 109—112°, превращают в 1-фенилдиметилинданон; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 241—243°; 1-фенилдиметилинданол, т. пл. 114—116° (из лигр.), обладающий активностью (в разведении 1 : 20 000 по отношению к кожным грибкам: *Epidermophyton flocosum, Trichophyton tonsurans, Mikrosporon gipseum.* М. К.

7998 П. Противомалярийные препараты и способ их получения. Элдерфилд, Хед (Antimalarials and process of making them. Elderfield Robert C., Head James D.). Канад. пат. 499435, 26.01.54

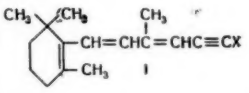
Патентуется способ получения новых противомалярийных препаратов, представляющих собой 5,6-диметокси-8-замещенные хинолины, общей ф-лы (I),



[R — полиметиленовая цепь с 4—5 атомами C, замещенная одним из радикалов CH_3 или C_2H_5 (в частности, R — полиметиленовая цепь с 5 атомами C, содержащая как заместитель CH_3-группу при первом атоме C); R′-алкил с 1—6 атомами C]. Патентуются также соли этих препаратов. Способ основан на конденсации 5,6-диметокси-8-аминохинолина (II) с галоидоводородной солью алкиламиноалкилгалогенида (III), ф-лы XRNHR′, в которой R и R′ такие же заместители, как указано выше, а X = Br или Cl. II и III смешивают в водн. р-ре, буферированном до pH около 4,8; смесь выдерживают при 45° 12—14 час., поднимают затем постепенно т-ру до 100° и выдерживают при этой т-ре еще несколько часов. Л. М.

7999 П. Синтез витамина A (Procédé de synthèse de la vitamine A) [Research Corp.]. Швейц. пат. 285943, 2.02.53 [Chimia, 1953, **7**, № 7, 167 (нем.)]

Конденсируют соединение строения (I), где X — Mg-галоид или щел. металл, с органич. эфиром (β-оксиэтил)-метилкетона, селективно гидрируют тройную связь, отщепляют воду с образованием новой двойной в связи и омыляют этерифицированные оксигруппы. Л. М.

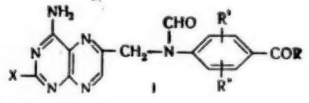


8000 П. Способ получения водного раствора витамина (Procédé de préparation d'une solution aqueouse vitaminée.) [Lab. Sauter Soc. An.]. Швейц. пат. 296480, 17.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10541 (нем.)]

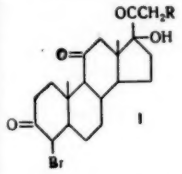
Водные р-ры витамина D_2 получают растворением его в абс. спирте, добавлением четвертичного аммониевого основания, напр. гидроокиси октилфеноксиэтоксиэтилдиметилбензиламмония, выпариванием спирта, перекристаллизацией остатка из этилацетата и растворением в воде. Водн. р-ры прозрачны в присутствии солей Ca. Ю. В.

8001 П. Способ получения гидрированных соединений с ядром формилптероиновой кислоты. Брокман, Рот (Verfahren zur Herstellung von hydrierten Verbindungen mit dem Formylpteroinsäurekern, Brockman John A., Jr., Roth Barbara) [American Cyanamid Co.]. Пат. ГФР 889299. 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2674 (нем.)]

Гидрируют формилированные соединения с ядром формилптероиновой к-ты ф-лы (I), где X — NH_2 или алкиламинный остаток, R′ и R″ — H или галоид, напр. формильное соединение 4-аминофолевой к-ты; 2-N, N-диметиламино-4-аминофолевой к-ты; 3′,5′-дихлор-4-аминофолевой к-ты; 4-аминоптероил-*dl*-изолейцина и 4-аминоптероил-*dl*-валина. I обладают свойством подавлять рост микроорганизмов. Л. М.



8002 П. Получение 3, 11, 20-трикето-4-бром-17-окси-прегнан и его 21-ацилоксипроизводные. Саретт (Preparation of 3, 11, 20-triketo-4-bromo-17-hydroxypregnane and its 21-acyloxy derivatives. Sarett Lewis H.) [Merck. and Co.]. Канад. пат. 498446 15.12.53



Патентуются соединения, имеющие общую ф-лу (I), (R — H или ацилокси) и способ их получения; в частности, I представляет собой 3, 11, 20-трикето-4-бром-17 (α)-окси-прегнан. Л. М.

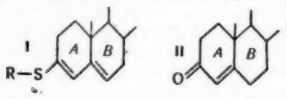
8003 П. Получение 3,9-эпоксистероидов (Production of 3,9-epoxy steroid compounds) [Research Corp.]. Англ. пат. 685362, 7.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 4, 2127—2128 (англ.)]

Для получения ряда 3,9-эпоксистероидов подвергают дегидрогалоидированию соединения общей ф-лы (I), [R—COOX, $CH(CH_3)COOX$, $CH(CH_3)CH_2COOX$ или $CH(CH_3)(CH_2)_2COOX$; X — H, алкил, а Y — галоид]. К 450 *г* деоксихолевой к-ты (II) в 1400 *мл* CH_3OH прибавляют 26 *мл* 6 н. HCl, оставляют на 2 часа, фильтруют, удаляют 600 *мл* CH_3OH в вакууме, остаток охлаждают до 5° и отфильтровывают метиловый эфир деоксихолевой к-ты (III), выход 300 *г*; из упаренного до 300 *мл* фильтрата получают 125 *г* III, а после дальнейшей упарки и разбавления водой маточного р-ра — еще 20 *г*; III кристаллизуется с 0,5 молекулы CH_3OH. К 422 *г* III в 1,4 *л* CH_3COOH добавляют 1,7 н HCl в 35 *мл* лед. CH_3COOH, смесь разбавляют лед. CH_3COOH до 2 *л* и оставляют на 6 дней при 17°. Полученный р-р метилового эфира 3 α-ацетокси-12-оксихоленовой к-ты обрабатывают (1 час при 20°) 80 *г* CrO_3 в 80 *мл* H_2O и 200 *мл* CH_3COOH, затем разбавляют 4 *л* воды; р-р выпавшего осадка в 2 *л* C_6H_6 размешивают с р-ром 500 *мл* 1 н. HCl в 2 *л* H_2O (3 раза), после чего бензольный слой сушат и упаривают; получают метиловый эфир 3 α-ацетокси-12-оксохолановой к-ты (IV). К IV в 800 *мл* кипящего CH_3OH медленно добавляют 1 *л* 5 н. NaOH, CH_3OH отгоняют, остаток разбавляют H_2O до 3 *л* и после стояния в течение ночи при 20° фильтруют; промытый 1 н. NaOH остаток (на фильтре) растворяют в 3 *л* теплой H_2O, фильтруют, фильтрат подкисляют HCl и выпавший осадок промывают H_2O; выход 3 α-окси-12-оксохолановой к-ты 95—96%, т. пл. 162—164°. К IV, полученному из аналогичного опыта в 3,6 *л* C_6H_5Cl и 900 *мл* CH_3COOH, прибавляют 5 *мл* 1 н. HCl в CH_3COOH и 167 *г* SeO_2, смесь кипятят 48 час. и фильтруют, к фильтрату приливают р-р 20 *г* CrO_3 в 200 *мл* H_2O, смесь энергично перемешивают 2 часа, фильтруют, фильтрат промывают H_2O, C_6H_5Cl удаляют в вакууме, к р-ру остатка в CH_3OH прибавляют 110 *мл* 18 н. NaOH, оставляют на несколько часов, затем CH_3OH удаляют в вакууме, р-р остатка в H_2O вносят в 3 *л* кипящей H_2O, пропуская в нее сильный ток воздуха, добавляют несколько кристаллов 3 α-окси-12-оксо-9-(11)-холеновой к-ты (V) и несколько более 2 молей HCl; выпавший осадок V отсасывают, выход 90%, т. пл. 177—178° (из горячего 80%-ного водн. ацетона); 120,6 *г* метилового эфира V, полученного действием CH_3OH, содержащего 0,1 н. HCl, на V, гидрируют над 1 *г* PtO_2 в 300 *мл* спирта и 300 *мл* CH_3COOH, р-рители удаляют в вакууме, р-р остатка в C_6H_6 промывают H_2O и упаривают; полученный неочищ. метиловый эфир 3 α-12-диокси-9 (11)-холеновой к-ты (VI) с помощью $(CH_3CO)_2O$ в пиридине переводят в 3,12-диацетильное производное, из которого гидролизом NaOH получают чистую VI. Р-р неочищ. VI в 500 *мл* CH_3OH, 50 *мл* конц. HCl и 58 *мл* H_2O энергично размешивают с 200 *мл* конц. HCl при 5°, экстрагируют хлф., отделяют хлороформный слой и 2 раза размешивают более чем по 0,5 часа с 200 *мл* конц. HCl. Хлороформный р-р образовавшегося метилового эфира 3 α-окси-12-хлор-9 (11)-холеновой к-ты размешивают 15—18 час. с р-ром 100 *г* $NaHCO_3$ в 1 *л* H_2O; после отгонки хлф. получают метиловый эфир 3,9-эпокси-9 (11)-холеновой к-ты (VII), выход ~100%. 8 *г* VII в 100 *мл* CH_3OH обрабатывают 20 *мл* 5 н. NaOH, CH_3OH испаряют в вакууме, остаток разбавляют 80 *мл* H_2O, оставляют на несколько часов при 0°, выпавшую Na-соль промывают охлажденным до 0° 1 н. NaOH, суспендируют в смеси 100 *мл* H_2O и 100 *мл* хлф., подкисляют 50 *мл* CH_3COOH, хлороформный слой промывают несколько раз водой и упаривают; получают 3,9-эпокси-11-холеновую к-ту, т. пл. 157—158° (из 95%-ного сп.) $[\alpha]_D$ — 51,6° (*с* 1, CH_3OH). Упаренный до 250 *мл* хлороформный р-р VII (из идентичного опыта) медленно (0,5 часа) прибавляют при —50° к 20,6 *мл* Br_2 в 500 *мл* хлф.; смесь перемешивают с р-ром 35 *г* Na_2SO_3 и 35 *г* $NaHCO_3$ в 1,7 *л* H_2O (0,5 часа), хлороформный слой промывают H_2O, разбавляют 250 *мл* CH_3OH, концентрируют до 225 *мл*, вновь разбавляют 500 *мл* CH_3OH и оставляют на 0,5 часа при 20° до выпадения метилового эфира 3,9-эпокси-11, 12-дибромхолановой к-ты (VIII), выход 65—70 *г* (60—65%), т. пл. 143°, $[\alpha]_D$ 52° (*с* 1,$CHCl_3$). Из сконцентрированного до ~ 200 *мл* маточного р-ра получают смесь (IX) 2 изомерных VIII (20—25 *г*) с т. пл. 110—112°, отличающихся пространственным расположением атомов брома и, соответственно, т. пл.: 143 и 123°. К 119 *г* IX в 230 *мл* кипящего эфира добавляют 77 *г* Zn-пыли и затем медленно при размешивании и нагревании 770 *мл* CH_3OH, смесь нагревают 15 мин. на паровой бане, охлаждают, фильтруют, фильтрат концентрируют в вакууме до 200 *мл*, разбавляют 500 *мл* хлф., промывают водой (8×1 *л*), фильтруют через инфузорную землю, фильтрат промывают H_2O, сушат, концентрируют до 250 *мл* и действием на него Br_2 получают VIII, т. пл. 143°. К суспензии 109 *г* VIII в 2,5 *л* ацетона прибавляют при 25°50 *г* Ag_2CrO_4, затем 38,6 *г* CrO_3 в 243 *мл* H_2O, смесь размешивают еще 1—2 часа до полного растворения VIII, р-р оставляют на 15 час. при 25°, затем прибавляют 77 *мл* 5 н. H_2SO_4, размешивают еще 0,5 часа, фильтруют, остаток (на фильтре) промывают ацетоном (2×100 *мл*), из сконцентрированного до 450—500 *мл* в вакууме фильтрата и промывного ацетона получают метиловый эфир 3,9-эпокси-11-оксо-12-бромхолановой к-ты (X), выход 92—94%, т. пл. 112—114°, $[\alpha]_D$ — 32° (*с* 1, $CHCl_3$). 14,4 *г* X восстанавливают 15 *г* Zn-пыли в 200 *мл* лед. CH_3COOH при 20° в метиловый эфир 3,9-эпокси-11-оксохолановой к-ты (XI), т. пл. 77—80° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D$ 88° (*с* 1, $CHCl_3$). 20 *г* XI в 25 *мл* хлф. и 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ насыщают при —78° 100 *г* сухого HBr, смесь выдерживают 24 часа при 0° в закрытом сосуде, затем охлаждают до —78°, выливают на лед и разбавляют $CHCl_3$, хлороформный слой, сконцентрированный до 75 *мл* и разб. 500 *мл* CH_3OH, обрабатывают 5 *мл* CH_3COCl, CH_3OH удаляют в вакууме, р-р остатка в хлф. промывают H_2O и упаривают, из обработанного петр. эф. остатка получают метиловый эфир 3 α-окси-11-оксо-12-бромхолановой к-ты (XII), т. пл. 154°. XII в лед. CH_3COOH восстанавливают Zn-пылью в метиловый эфир 3 α-окси-11-холановой к-ты т. пл. 100° (из лигр.); 3 α-окси-11-оксохолановая к-та, т. пл. 186°. И. Г.

8004 П. Эноltиоэфиры кетостероидов и способ их получения. Дорфман, Бернстейн (Enol-

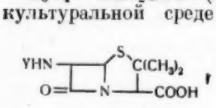
thioesters of ketosteroids and method of preparing same. Dorfman Louis, Bernstein Seymour. [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 500630, 16.03.54

Патентуемый способ получения тиостероидов, обладающих строением колец *A* и *B*, представленных ф-лой (I) (R—алкил или аралкил), основан на смешении стероида со строением колец *A* и *B*, представленным формулой (II), с алкилмеркаптаном (III) или аралкилмеркаптаном (IV) в присутствии дегидратирующего в-ва (V). Описан способ получения более высоко ненасыщенного в ядре производного Δ^4-холестенона-3 (VI), основанный на р-ции VI с III или IV в присутствии V. Приведен также способ получения энолэтилтиоэфира тестостерон-17-пропионата (VII), основанный на смешении VII с этилмеркаптаном в присутствии V. Л. М.



8005 П. Фенилмеркаптометилзамещенные производные пенициллина. Уэстон, Филип (Substituted phenylmercapto methyl penicillinates. Weston Arthur W., Philip Julian E.) [Abbott Laboratories]. Канад. пат. 499128, 12.01.54

Для получения замещ. производных пенициллина, имеющих ф-лу (I), (Y — остаток кислоты ф-лы X — C_6H_4 — SCH_2COOH (*n*) (II), где X — Br или OH) к культуральной среде для выращивания *Penicillium* добавляют соединение, имеющее ф-лу II, и в-ва, являющиеся производными II по карбоксильной группе, как, напр., амида, α-оксиэтиламида или α-карбоксиизобутирамида II, или, в особенности, *n*-бромфенилмеркаптоуксусной к-ты для получения *n*-бромфенилмеркаптометилпенициллина. Л. М.



8006 П. Способ стабилизации растворов растительных экстрактов, содержащих биологически активные вещества (Verfahren zur Stabilisierung wirkstoffhaltige Lösungen von Pflantzenauszügen) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Швейц. пат. 297616, 1.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1096 (нем.)]

Для стабилизации биологически активных в-в в растительных экстрактах устанавливают оптимальное значение pH, напр. 4,2 для Adonis vernalis, 3,5 для Boviey и Convallaria majalis, 4,3 для Digitalis lanata; 4,6 для Digitalis purpurea; 5,3 для Nerium Oleander и 5,2 для Bulbus scillae. Р-ры можно стерилизовать нагреванием. Н. Ф.

8007 П. Способ получения липкого состава для зубных протезов (Produit adhesif pour prothèse dentaires et procédé de fabrication de ce produit) [Kukirol Fabrik Kurt K. G.]. Франц. пат. 1036269, 7. 09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10535 (нем.)]

Для закрепления на нёбе зубных протезов патентуется состав из крема, набухающих в воде в-в, сахара и приятно пахнущих в-в, напр. состав из 50 ч. порошка траганта, 50 ч. помады и 0,5 ч. сахара. Ю. В.

8008 П. Способ фиксации перевязочных материалов (Produits de fixation pour pansements, etc.) [Rohm und Haas G. m. b. H.]. Франц. пат. 1045077, 24.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10535 (нем.)]

Повязки покрывают спиртовым или спиртсодержащим р-ром акрилового, метакрилового или малеиновокислого смешанного полимеризата, другой синтетич. или природной смолы (напр., поливинилметилового эфира, поливинилацетата, манильского копала) и пластификатора (напр., глицерина, гликоля, глицеринмоноацетата, дигликоля). Р-р может содержать также красители, наполнители и терапевтич. в-ва (дезинфекторы и т. п.). Такой фиксатор имеет, напр.. следующий состав: 2 ч. смешанного полимеризата из 40% метакриловой к-ты и 60% метилового эфира метакриловой к-ты, 9 ч. поливинилметилового эфира, 3 ч. глицерина, 1 ч. камфоры и 85 ч. спирта. Ю. В.

8009 П. Препараты ацетилсалициловой кислоты (Acetylsalicylic acid preparations) [Drug Houses of Australia, Ltd]. Австрал. пат. 161108, 24.02.55

Патентуются препараты ацетилсалициловой к-ты, содержащие, в частности, небольшое кол-во одной или нескольких нетоксичных буферных солей, имеющих анион фосфорной к-ты. Б. Ц.

См. также: Синетич. соед. 6718, 6719, 6759, 6765, 6766, 6771—6773, 6776, 6778, 6796, 6801, 6813, 6815, 6819—6821, 6832, 6835, 6839, 6843, 6853, 6883, 6919, 6940—6942, 6951, 7185, 7186, 7188; 2373Бх, 2377Бх, 3000Бх, 3009Бх, 3020—3023Бх, 3028Бх, 3047Бх, 3053Бх. Природные в-ва 6546, 6952, 7011, 7187, 7189, 7192, 7196, 7400, 7634, 8248; 2017Бх, 2020Бх, 2021Бх, 2039Бх, 2044Бх, 2052—2055Бх, 2086Бх, 2202Бх, 2224Бх, 2230Бх, 2232Бх, 2250Бх, 2297Бх, 2298Бх, 2326Бх, 2327Бх, 2392—2394Бх, 2396Бх, 2512Бх, 2513Бх, 3017Бх, 3019Бх, 3029Бх, 3059Бх, 3062Бх, 3063Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

8010. Бумага с покрытиями для фотографических целей. Кшижановский (Papiery powlekane do celów fotograficznych. Krzyżanowski Henryk), Przegl. papiern., 1954, **10**, № 11, 333—335 (польск.)

Приводится описание технологии произ-ва баритованной подложки для нанесения хлоросеребряной и бромосеребряной эмульсии. Для хлоросеребряных фотобумаг на подложки наносят 3 баритовых слоя; для 1-го слоя рекомендуется следующая рецептура: 4500 *г* $BaSO_4$, 2000 *мл* дистилл. воды, 6—10 *мл* 25%-ного аммиака (до нейтр. р-ции), 300 *г* желатины в 500 *мл* воды, 175 *мл* глицерина, 700 *мл* 5%-ного р-ра хромовых квасцов, 100 *мл* свежего молока; для бромосеребряных фотобумаг применяется менее глубокое баритирование. Л. П.

8011. Способ быстрого проявления толстослойных ядерных пластинок кислым амидоловым проявителем. Берне, Шатель (Méthode de développement rapide d'émulsions nucléaires épaisses par «l'amidol acide». Bernet A., m-me, Chastel R.), J. Phys. et radium, 1954, **15**, № 11, 781—782 (франц.)

Описан способ равномерного проявления толстых эмульсионных слоев для регистрации заряженных частиц. В основу метода положен известный факт (Balagny, Bull. Soc. franç. Photogr., 1912, **3**, 198), что при проявлении амидоловым проявителем с низким pH проявление скрытого изображения начинается в глубине слоя от подложки. Авторы объясняют этот факт существованием определенного, критич. pH, при котором начинается проявление амидолом. При более низких pH проявление не идет. Применяют проявитель, у которого pH ниже критического. Когда проявитель начинает проникать с поверхности, из-за низкого pH проявление не идет. По мере проникновения проявителя в слой его pH повышается вследствие более высокого pH эмульсионного слоя. Когда pH достигает критич. значения, начинается процесс проявления. Условия проявления верхних слоев более выгодны, так как проявление неограничено временем диффузии проявителя в нижние слои. При выборе pH проявителя основную роль играет pH эмульсионного слоя. Условия проявления различных типов эмульсии неодинаковы. Продолжительность проявления пластинок С2

Илфорда (состав проявителя: дистилл. вода до 1000 *мл*, сульфит натрия безводн. 11 *г*, амидол 3 *г*, р-р HCl (d=1,19) от 10 до 100 *мл* для различного pH; т-ра проявления 25°) при pH4 составляет 25, 30 и 35 мин. для толщины слоя соответственно 50, 100 и 200 μ и 40 мин. для толщины слоя 300 μ (pH 3,9) и 400 μ (pH 3,7). Продолжительность проявления пластинок (толщиной слоя 300 μ) проявителем ID 19, разбавленным в 3 раза водой, 2 часа 50 мин., при этом вуаль заметно больше, чем при проявлении кислым амидоловым проявителем. Описанный способ рекомендован для немедленного проявления пластинок, облученных в бетатроне. Д. С.

8012. Готовые составы проявителей. Файелла (Sviluppatori gia'pronti. Faiella Sergio), Progr. fotogr., 1955, **62**, № 6, 247—258 (итал.)

Преимуществом готовых составов проявителей является наличие в них спец. противогнилостных, водоумягчающих, новых противовуалирующих и смачивающих в-в. Описаны свойства, изготовление и применение большого числа готовых составов проявителей сверхмелкозернистых, требующих увеличения экспозиции при съемке, и мелкозернистых, дающих различную степень зернистости и не требующих увеличения экспозиции, а также проявителей, повышающих светочувствительность. Приведены данные о продолжительности проявления для различных пленок. К. М.

8013. Ультрафин-55—новый проявитель Тетенал. Кёппе (Ultrafin 55 — ein neuer Entwickler von Tetenal. Koeppe H. H.), Photo-Techn. und -Wirtsch., 1955, **6**, № 6, XX (нем.)

Описаны свойства нового проявителя ультрафин-55 фирмы Тетенал. Приведены семейства характеристич. кривых и кривые $\gamma - t$, получаемые в этом проявителе на пленках Агфа изопан F, Адокс KB 17. Перутц перпантик 17/10° и Геверт гевапан 27. В проявителе применены новые проявляющие в-ва. Состав проявителя не приведен. К. М.

8014. Освежение фенидоногидрохиноновых проявителей. Аксфорд, Кендалл (The replenishment of phenidone-hydroquinone developers. Axford A. J., Kendall J. D.), Brit. J. Photogr., 1955, **102**, № 4949, 138—140 (англ.)

В производственной работе для освежения проявителей применяют два способа. Первый (при проявлении в баках) состоит в том, что уровень проявителя поддерживают постоянным периодич. добавлением свежего р-ра в кол-ве, равном кол-ву проявителя, уносимому проявляемым материалом. Недостаток способа — постепенное накопление бромида, даже при употреблении безбромидного свежего р-ра. Во втором способе (при обработке кинопленки) часть проявителя непрерывно отбирают из проявочной машины и заменяют свежим с сохранением постоянства объема, свойств и состава, в частности, определенной конц-ии бромида. Приведен рецепт мелкозернистого фенидоногидрохинонового проявителя, освежающих р-ров для двух указанных способов и режимы их использования при проявлении пленки НР-3. Отбираемый при втором способе проявитель посредством добавления соды и бензотриазола может быть использован для кюветного проявления бромосеребряных фотобумаг и пленок. К. М.

8015. Электролитическая регенерация серебра из фиксажей при токе малой плотности. Раш, Крабтри (Electrolytic recovery of silver from fixing baths at low current density. Rasch A. A., Crabtree J. I.), Photogr. Sci. and Techn., 1955, **2**, № 1, 15—33 (англ.)

Дается обзор исследований по электролитич. регенерации серебра из фиксажей, в частности метода электролиза с применением тока малой плотности. К. М.

8016. Значение сурьмяно-цезиевых фотоэлементов для воспроизведения фонограммы на многослойных позитивных пленках. Грабке (Die Bedeutung der Gäsium-Antimon-Zelle (Blauzelle) für die Wiedergabe von Tonaufzeichungen auf mehrschichtigem Farb-Positivmaterial. Grabke Otto), Bild und Ton, 1954, **7**, № 1, 2—4 (нем.)

На трехслойной позитивной пленке может быть получена фонограмма, состоящая из серебра и красителей (Ag-цветная) или из одних красителей (цветная). В первом случае проводится более сложная раздельная обработка фонограммы и изображения. Проведено сравнение звуковоспроизведения этих фонограмм с кислородно-цезиевым (I) и сурьмяно-цезиевым (II) фотоэлементами. I светочувствителен к лучам ИК-области до $\lambda = 1200$ *мμ*. II имеет максимум чувствительности 470 *мμ* при равноэнергетич. источнике света и 500—550 *мμ* при обычно применяемом источнике света с цветовой т-рой 2800° К. Определены отдача, частотная характеристика, динамика, а также влияние зернистости, царапин, отклонений в условиях обработки пленки при воспроизведении фонограмм обоих типов с помощью I и II. Цветная фонограмма не воспроизводится I и хорошо воспроизводится II. При условии строгого выдерживания плотности негатива и позитива ее качество несколько выше, чем Ag-цветной фонограммы, которая воспроизводится I и II примерно одинаково. При II влияние царапин на качество звуковоспроизведения значительно меньше, а влияние колебаний условий печати и обработки много больше, чем при I, что важно при произ-ве фильмокопий. С. Б.

8017. Цветное проявление. XII. О влиянии следов меди на самоокисление сульфитсодержащих растворов цветного проявителя и гидрохинона. Мейер, Рот (Beiträge zur Farbentwicklung. XII. Mitteilung: Über den Einfluß von Kupfer-Spuren auf die Autoxydation sulfithaltiger Farbentwickler- und Hydrochinon-Lösungen. Meyer Kurt, Roth Lieselotte), Z. wiss. Photogr., 1954, **49**, № 1—6, 10—16 (нем.)

В цветных проявителях без гидроксиламина и трилона В при окислении кислородом воздуха 1 моля диэтил-*n*-фенилендиамина расходуются 2 моля сульфита и образуются 1 моль диэтил-*n*-фенилендиаминсульфокислоты и 1 моль сульфата. В присутствии следов Cu в р-ре цветного проявителя наблюдается заметное ускорение самоокисления и нарушение стехиометрич. соотношений реагирующих в-в. Установлено, что в присутствии трилона В в кол-ве 2 *г* на 1 *л* скорость окисления проявителя, свободного от следов Cu, не изменяется, но на 1 моль проявляющего в-ва расходуется 1 моль сульфита с образованием сульфокислоты. Сульфата в этом случае не образуется. При изменении отношения числа молей трилона В к числу молей сульфита от 1 : 2 до 0,0001 : 2 соответствующее отношение окисляющихся проявляющего в-ва и сульфита меняется от 1 : 1 до 1 : 2. Щел. р-р сульфита в присутствии трилона В устойчив по отношению к кислороду воздуха и, напротив, трилон В не влияет на процесс окисления р-ра одного диэтил-*n*-фенилендиамина. Приводится объяснение этого явления: при нормальных условиях окисление сульфитсодержащего цветного проявителя и щел. р-ра сульфита катализируется следами Cu, содержащимися обычно в сульфите. В присутствии трилона В медь становится неактивной, так как связывается им в стабильный комплекс. При окислении сульфитсодержащих р-ров гидрохинона в присутствии трилона В отношение числа молей окисленного гидрохинона к числу молей израсходованного сульфита также приближается к 1 : 1, причем окисление идет до того, пока не израсходуется около половины гидрохинона. Отмечается, что схема р-ции цветного проявле-

ния, обсуждавшаяся в сообщении VIII (см. РЖХим, 1955, 38744), может быть сохранена лишь при определенных миним. кол-вах Cu. Сообщение XI см. РЖХим, 1955, 56653. Т. Т.

8018 П. Процессы и фотоматериалы для диазотипной печати (Diazotype photographic printing processes and materials) [Kalle and Co. A.-G.]. Англ. пат. 707376, 14.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 9, ii 384 (англ.)]

Диазотипный материал состоит из подложки и светочувствительного слоя, содержащего ароматич. диазо-N-сульфонат, полученный из NN-диалкил-*n*-фенилендиамина и замещенный по крайней мере в одном из орто-положений диазогруппы алкилом или алкоксигруппой, азокомпоненту и водорастворимый сульфонат ряда C_6H_6 или $C_{10}H_8$, замещенный галоидом, алкильной или алкоксигруппами в пара-положении к сульфогруппе. Бумага покрыта с одной стороны слоем, содержащим сульфонат диазосоединения 1,3,4-$(C_2H_5)_2$-$C_6H_3(OC_2H_5)NH_2$, $NaSO_3$, $Zn(OAc)_2$, флороглюцин, тиомочевину и 1,4-$OCH_3 \cdot C_{10}H_6SO_3Na$ (или 1,4-OC_2H_5-$C_{10}H_6 \cdot SO_3Na$ или 1,4-$C_{10}H_6Cl \cdot SO_3Na$; используются также 1,4-$OC_2H_5C_6H_4SO_3Na$ и 1, 3, 4-$C_6H_3(CH_3)_2 \cdot SO_3Na$). Отпечатки проявляют известным способом в приборе с нагревающимся цилиндром. Приведены и другие примеры. Т. Т.

8019 П. Противоразрядный состав для обработки основы или готовой фотографической пленки. Фамьюленер, Хорлин (Anti-static treating composition for photographic film supports and finished films. Famulener K., Hoerlin H.) [General Aniline and Film Corp.]. Англ. пат. 705159, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 7, ii93 (англ.)]

Предложен противоразрядный состав для обработки пленки из производных целлюлозы, получаемый смешиванием р-ра ацетилцеллюлозы, содержащего р-ритель для пленки, и суспензии, содержащей полиметиленсалициловую к-ту и силикат Ca, диспергированные в аралкильном спирте бензольного ряда. На нитроцеллюлозную основу пленки наносят смесь (в частях) 20% суспензии $CaSiO_3$ в $C_6H_5CH_2OH$ (5) и полиметиленсалициловой к-ты (из салициловой к-ты, CH_2O и HCl); 10%-ного р-ра (50) ацетилцеллюлозы в CH_3OH (30) и $C_2H_4Cl_2$ (70); CH_3OH (400); $C_2H_4Cl_2$ (500) и $C_6H_5CH_2OH$ (44). После высушивания пленки достигается ее относительная электростатич. возбудимость (необработанная: обработанная пленка = 100 : 1). Приведены другие подобные составы. С. Б.

8020 П. Идентификация фотографических материалов (Identification of photographic materials) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 715580, 15.09.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 11, 515 (англ.)]

Для идентификации фотографич. материалов предложено введение в основу очень малого кол-ва метилантранилата $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(CH_3)\cdot CH_2CH\cdot OCOC_6H_4NH_2$-*o*. При освещении УФ-лучами возникает флуоресценция с пурпурным оттенком, не оказывающая влияния на эмульсионный слой. С. Б.

8021 П. Сенсибилизированная галоидосеребряная эмульсия. Эдуардс (Sensibilisierte halogensilberemulsion. Edwards Harry Derek) [Ilford Ltd]. Пат. ГФР 893289, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 15, 3382 (англ.)]

В качестве оптич. сенсибилизаторов предложены полиметиновые красители общего строения:

$$R^4-\overset{D}{N}-(CH=CH)_n-\overset{\alpha}{C}=\overset{\beta}{CH}-\overset{\gamma}{CH}=\overset{\delta}{CR^3}-C(SR^2)=C(CN)COOR^1,$$

где R^1 — алкил; R^2 и R^4 — алкил или аралкил; R^3 — H или R^1; D — остаток пяти- или шестичленного гетероциклич, азотсодержащего кольца; n — 0 или 1. Пригодны, напр. [2-ε-карбэтокси-ε-циан-δ-этилтиопентадиен-(β, δ)-илиден]-3-этилбензтиазолин и 1-этилдигидрохинолин, [2-ε-карбэтокси-ε-циан-γ-метилтиопентадиен-(β,δ)-илиден-3-метил]-бензтиазолин и 5-фенилбензоксазолин. Эмульсии, сенсибилизированные этими красителями, имеют максимум светочувствительности при $\lambda = 560$—730 *мμ* и границу спектральной светочувствительности при $\lambda = 760$ *мμ*. С. Б.

8022 П. Способ сенсибилизации галоидосеребряных эмульсий. Ристер (Verfahren zur Sensibilisierung von Halogensilberemulsionen. Riester Oskar) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ГФР 911693, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 2, 497 (нем.)]

В качестве сенсибилизаторов для галоидосеребряных эмульсий, содержащих компоненты цветного проявления и предназначенных для полива на бумагу, предлагается применять родацианины с SR-группой в деметиновой цепи общей формулы:

$$[R'-\overset{Y}{N}-C=CH-C(SR)=(\overset{Z}{C-CO-NR''-C})_n=CH-\overset{Y^1}{C}-N-R'']^+X^-,$$

где Y — S, Se, $C(CH_3)_2$, совместно с группировкой атомов, необходимых для получения гетероостатков, обычно применяемых в синтезе цианиновых красителей; $Y' =$ = Y или CH = CH и группы, замыкающие 6-членный цикл; Z—S, Se, O или NR''; X — Cl, Br, J, ClO_4, SO_4CH_3, $SO_4C_2H_5$; R до R''' — одинаковые или различные алкил-, арил- или аралкильные группы; $n = 1-2$. Даны 15 примеров, в одном из которых приведен краситель с остатками бензтиазола по концам сопряженной цепи, R^1, R^2 и $R^3 - C_2H_5$, $R^4 - CH_3$, $n = 1$, Z — S, имеющий $\lambda_{макс.}$ в метаноле 625 *мμ*, с областью сенсибилизации от 550 до 690 *мμ* с максимумом 660 *мμ*. Максимумы сенсибилизации остальных красителей лежат от оранжевой до далекой красной области. Преимуществом указанных красителей является их компонентоустойчивость и то, что они лишь незначительно окрашивают эмульсии, что важно для фотобумаг. Н. С.

8023 П. Азопиридиновые соединения в качестве тормозителей вуалеобразования фотографических эмульсий. Аллен, Байерс, Спрейг (Azopyridine compounds as fog inhibitors for photographic emulsions. Allen Charles F. H., Byers John R., Jr., Sprague Robert H.). Пат. США 2673152, 23.03.54

Патентуется фотографич. эмульсия, содержащая галоидное серебро и галоидированный 2,2′-азопиридин в количестве, необходимом для предупреждения образования вуали. Т. Т.

8024 П. Неполимеризующиеся сульфопроизводные гидрохинона в качестве веществ, препятствующих образованию цветной вуали. Тертл, Дюннебир (Nonpolymeric sulfonated hydroquinone antistain agents. Thirtle John R., Duennebier Frederick C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2701197, 1.02.55

Цветной фотоматериал, имеющий эмульсионные слои с пониженной способностью к образованию цветной вуали, состоит из подложки, на которую нанесены галоидосеребряные эмульсионные слои, содержащие недиффундирующие цветные компоненты. Один слой содержит недиффундирующее в-во, снижающее цветную вуаль, следующего строения: 1,4-$(OH)_2C_6H_3$-*o*-R — SO_3H, где R — радикал из класса алкильных, имеющих 4 атома C, бензамидоалкильных, бензамидо-

бензамидо-, бензамидобензамидоалкильных и бензамидобензамидофенилкарбамидалкильных групп. Л. К.

8025 П. Способ получения изображения сине- или коричнево-черного тона на галоидосеребряном эмульсионном слое при одновременном снижении вуали. Цитан, Ессин (Verfahren zur Erzeugung Blauschwarzer und/oder braunschwarzer Bildtöne bei photographischen Halogensilberschichten unter gleichzeitiger Herabsetzung des Schleiers. Zietan Karl, Jessien Wilhelm) [VEB Film- und Chemiefaserwerk Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 6946, 15.04.54 и пат. ГФР 902712, 25.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 23, 5218 (нем.)]

Для получения изображения нужного тона предложено вводить в проявляющий р-р различные кол-ва гетероциклич. соединений, содержащих, кроме четвертичного атома N, фотографически активный атом S, в частности, соединения тиазола и тиазана, напр. N-бензил-4-метил-, N-бензил-4-метил-5-пропил-, N-додецил-4-метилтиазолхлорид, N-бензилметил-, N-бензилциклогексил-N-метилэтил-1.4-тиазанбромид, а также продукты р-ции 4,5-диметилтиазола и этилового эфира *n*-толуолсульфокислоты. С. Б.

8026 П. Прямой способ проявления позитивного фотографического изображения. Хейст, Расселл (Direct positive photographic development process. Haist Grant M., Russell Harold D.) (Eastman Kodak Co.). Пат. США 2685514, 3.08.54

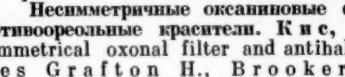
Патентуется щел. проявляющий р-р для прямого проявления позитивного изображения, содержащий: а) проявляющее в-во; б) бромистые соли 3-метил-2-β-фенетилизохинолина, 2-бензил-3-метилизохинолина, 1-β-фенетил-β-пиколина, 1-β-фенетилхинолина или 1-β-фенетиллепидина и в) гидразин общего строения $NH_2NHD(CH_2)_{n-1}NHSO_2R$, где D — бивалентная одноядерная ариленовая группа бензольного ряда; $n = 1—5$; R — алкильная группа с 1-4 атомами С. С. Б.

8027 П. Способ получения изображений, изменяющих цвет при освещении (Verfahren zur Herstellung von auslöschbaren Lichtbildern) [Zeiss Ikon A.-G.]. Пат. ГФР 896757, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 40, 9208 (нем.)]

Светочувствительный слой содержит фототропные в-ва, которые при облучении светом определенной спектральной зоны меняют окраску, а при последующем облучении светом другой спектральной зоны восстанавливают первоначальную или приобретают иную окраску. Особо пригоден для этой цели трифенилфулгид $C_{24}H_{16}O_3$ оранжево-красного цвета, который при воздействии синих или сине-зеленых лучей переходит в темнокоричневую, устойчивую при дневном свете окраску; при освещении длинноволновыми лучами первоначальная окраска восстанавливается. Подобные слои могут быть использованы неограниченное число раз при различных методах регистрации для получения пробных отпечатков с негативов и т. п. С. Б.

8028 П. Несимметричные оксаниновые фильтровые и противоореольные красители. Кис, Брукер (Unsymmetrical oxonal filter and antihalation dyes. Keyes Grafton H., Brooker Leslie G. S.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 501427, 13.04.54

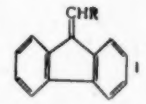
Предложен фотографич. материал, состоящий из подложки, галоидосеребряного эмульсионного слоя и светопоглощающего слоя, содержащего краситель строения



X — атомы, необходимые для замыкания кольца 1-этил-, 1,3-диэтил- или 1,3-ди-*n*-этоксифенил барбитуровой к-ты, 1,3-диэтил- или 1,3-дифенил-2-тиобарбитуровой к-ты, изоксазолона или индандиона; Y — атомы, необходимые для замыкания пиразолонового кольца; n — 0 или 1. Пригодным является, напр. [1,3-диэтил-2-тиобарбитурил (5)] [3′-метил-1′-фенил-5′-пиразолонил (4′)]-триметиноксанин. С. Б.

8029 П. Фотографический материал, содержащий арилиденовое производное флуорена. Содн (Photographic element containing arylidene derivative of fluorene. Sawdey George W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2685512, 3.08.54

Предложен фотографич. материал с галоидосеребряным эмульсионным слоем, содержащим в одном из слоев (напр., фильтровом) в-во общего строения I, где R — арильная группа. С. Б.



I

8030 П. Диазотипный фотоматериал. Нёйгебауэр, Томанек, Бёттгер (Light-sensitive diazotype material. Neugebauer Wilhelm, Tomanek Martha, Böttger Hans) [Keuffel and Esser Co.]. Пат. США 2672418, 16.03.54

Диазотипный фотоматериал состоит из основы со светочувствительным слоем, содержащим азокомпоненту из группы 2,3-диоксинафталин-6-сульфокислоты и ее солей и диазосоединение *n*-аминоанилина из производных N,N-диалкил-*n*-аминоанилина общей ф-лы: R^1R^2-$NC_6H_4NH_2$-*n*, где R^1 — *н*-пропил, *н*-1-пропил, замещ. метильной группой, *н*-1-пропил, замещ. двумя метильными группами и *н*-1 пропил, замещ. этильной группой; R^2 — метил, *н*-пропил, *н*-1-пропил, замещ. метильной группой, *н*-1-пропил, замещ. двумя метильными группами и *н*-1-пропил, замещ. этильной группой; указанные N,N-диалкил-*n*-аминоанилины замещены в ядрах, по крайней мере, одной алкильной или алкоксигруппой. Т. Т.

8031 П. Диазотипный проявляющий раствор. Колман (Photographic diazotype developing composition. Colman Benjamin W.) [Pakko Laboratories, Inc.]. Пат. США 2671728, 9.03.54

Проявитель для репродукций состоит из водн. аммиака 26° Bé (10—60 об. %), 5—85 об. % воды и 5—60 об. % 5%-ного р-ра H_2O_2. Т. Т.

8032 П. Светочувствительный планографный материал. Ньюман (Photosensitive planographic plate. Newman Douglas A.) [Columbia Ribbon and Carbon Manufacturing Co., Inc.]. Канад. пат. 503558, 8.06.54

Предложен фотоматериал для получения планографных матриц и способ его изготовления. На бумажную подложку наносят 1—5%-ный р-р водорастворимого соединения карбоксиметилцеллюлозы, содержащий диспергированный в нем инертный наполнитель, и образующееся покрытие коагулируют р-ром, содержащим соли Cu^{2+}, Al^{3+} и Fe^{3+} и хромовую к-ту, причем суммарная конц-ня этих в-в составляет ~ 5%. На карбоксиметилцеллюлозный подслой наносят р-р белкового в-ва, содержащего бихроматы, для получения светочувствительного слоя. С. Б.

8033 П. Фотосенсибилизация полимерных эфиров коричной кислоты. Минск, Ван-Дусен, Робертсон (Photosensitization of polymeric cinnamic acid esters. Minsk Louis M., Van Deusen Werter P., Robertson Earl M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2670285, 2670286, 2670287, 23.02.54

Патентуется состав фотомеханич. защитного слоя, содержащего полимер—сложный эфир коричной к-ты с поливиниловым спиртом или целлюлозой, который одновременно служит связующей средой и светочувствительным в-вом. В качестве сенсибилизирующего в-ва применяют: а) антроны, бензатроны или азабензантроны, не содержащие основных азотсодержащих заместителей и ОН-группы в пери-положении к оксо-

группе, а также групп—COOH и —SO_3H (пат. 2670285); б) полиядерные хиноны, не содержащие основных азотсодержащих групп, а также групп —OH, —COOH и —SO_3H (пат. 2670286); в) имиды диаминобензофенона, диаминодифенилметаны, диаминодифенилкетоны или диаминодифенилкарбинолы (пат. 2670287). С. Б.

8034 П. Способ получения окрашенных изображений и цветных оттисков. Пьяцца (Verfahren zur Herstellung kolorierter Lichtbilder und Farbendrucke. Piazza José Luis Mariani). Пат. ГФР 901734, 14.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 24, 5444 (нем.)]

На копию с помощью жирной краски печатают точечный растр, и изображение на незащищенных участках отбеливают отмыванием р-ра водой. Затем производят окраску водн. р-ром красителя, который может проникать также лишь в незащищенные участки. Таким образом получают комбинированное изображение из окрашенных (или черных и белых) точек растра. С. Б.

8035 П. Укрепленные металлом эфироцеллюлозные фотолитографские печатные формы. Надо, Старк (Metal reinforced cellulose ester photolithographic printing plates. Nadeau Gale F., Starck Clemens B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2685511, 3.08.54

Патентуется светочувствительный материал для получения фотолитографских печатных форм. На одной стороне металлич., напр. Al, пластинки расположен слой из эфира целлюлозы с органич. к-той, связанный с пластинкой промежуточным слоем интерполимера винилхлорида, винилацетата и ненасыщ. α, β-дикарбоновой к-ты этиленового ряда, покрывающим и вторую сторону металлич. пластинки. Внешняя поверхность эфироцеллюлозного слоя гидролизована и сенсибилизирована с помощью в-в, при действии света окисляющих целлюлозу, и солей Fe^{3+}, восстанавливающихся под действием света, но не способных в этих условиях к окислению целлюлозы до состояния растворимости в щелочи. С. Б.

8036 П. Способ получения 4-арилазопиразолонов-(5), применимых в качестве окрашенных компонент цветного проявления. Грехэм (Procédé de préparation des 4-arylazo-5-pyrazolones utilisables notamment comme coupleurs colorés pour la photographie en couleurs. Graham Bruce) [Kodak Pathé]. Франц. пат. 1070244, 20.07.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1222 (франц.)]

Патентуется взаимодействие арилдиазонийгалогенида с 4-ацилпиразолоном (5), 5-ацилоксипиразолом или 4-ацил-5-ацилоксипиразолом в положении 4. Я. К.

8037 П. Способ получения цветных изображений (Verfahren zur Herstellung von Farbstoffbildnern) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат.ГФР 889001, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 23, 5218 (нем.)]

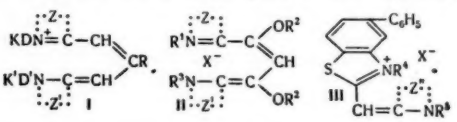
Предложено проводить конденсацию цветных компонент одинакового или различного строения с альдегидами, диалкоголями или аналогично действующими в-вами с образованием цепеобразных молекул. Напр., конденсируют *n*-крезолдиалкоголь с *м*-крезолом в лед. CH_3COOH + конц. H_2SO_4, с 1-(*n*-оксифенил)-3-метилпиразолоном или 4-оксианилидом бензоилуксусной к-ты; *n*- и *м*-крезол—с параальдегидом, бензальдегидом, дифенилдиальдегидом или SO_2Cl_2. В качестве компонент указаны также анилин, нафтол, нафтиламин, аминонафтол, фенол, в-во с активной метиленовой группой, напр., ацетоуксусный, цианоуксусный и бензоилуксусный эфиры и гидринден. С. Б.

8038 П. Способ изготовления фотографических цветных растров. Роджерс (Process for making a photographic color screen. Rogers Howard G.) [Polaroid Corp.]. Пат. США 2681857, 22.06.54

Патентуется стадия получения различно окрашенных элементов при изготовлении цветных регулярных растров. На бесцветном прозрачном слое (I) органич. пластич. материала получают первый прерывистый ряд окрашенных элементов нанесением на разделенные промежутками участки слоя первого печатного состава, включающего:а) краситель первого цвета; б) нерастворимый и непроницаемый в отношении воды и спирта пластич. материал (II) для образования слоя, защищающего от соприкосновения расположенных под ним участков I с водой и спиртом; в) жидкость, включающую органич. р-ритель (не спирт), способную проникать в I и растворять краситель и II. При этом в I образуется первый прерывистый ряд окрашенных элементов, расположенных под защитным слоем II, а остальная часть I остается неокрашенной. Не удаляя защитный слой II, на неокрашенных участках I получают второй прерывистый ряд окрашенных элементов, применяя печатный состав, включающий: а) краситель второго цвета; б) нерастворимый и непроницаемый в отношении спирта, но растворимый в воде пластич. материал (III), образующий защитный слой, препятствующий соприкосновению расположенных под ним участков I со спиртом; в) жидкость, включающую воду и способную проникать в I и растворять второй краситель и III. На участках I, расположенных между окрашенными участками, покрытыми защитными слоями II и III, получают третий ряд окрашенных элементов путем нанесения печатного состава, включающего: а) краситель третьего цвета и б) жидкость, содержащую спирт и способную проникать в I и растворять третий краситель. После удаления защитных слоев на I остается трехцветный регулярный растр. С. Б.

8039 П. Сенсибилизированная фотографическая эмульсия, содержащая цветные компоненты. Спенс, Карролл (Sensitized photographic emulsion containing color couplers. Spence John, Carroll Burt H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2640776 2.06.53

Патентуются две галоидосеребряные эмульсии для цветной фотографии. Эмульсия, чувствительная к красным лучам, содержит взвесь мелких частиц из смеси голубой компоненты фенольного характера и



трудно растворимого в воде низкомолекулярного органич. в-ва с т. кип. выше 175°. Это в-во проницаемо для фотографич. обрабатывающих р-ров. Хим. природа и относительные кол-ва цветной компоненты и органич. в-ва выбраны так, чтобы частицы находились в жидком состоянии при поливе и обработке слоя. Эта эмульсия сенсибилизирована по крайней мере одним сенсибилизатором строения (I) или (II), где D и D^1 — 2-валентные алифатич. радикалы, содержащие 1—4 атома C; K — $CO\bar{O}$, K^1 — COOH или K и K^1 — OH; R — H или алкильная группа с 1—4 атомами C; Z и Z^1 — неметаллич. атомы для построения остатка производного бензотиазола, бензоселеназола, нафтотиазола или нафтоселеназола; R^1 и R^3 — алкильные группы с 1—2 атомами C; R^2 — моноциклич. арильный остаток; $\bar{X}$ — анион: если K — $CO\bar{O}$, то $\bar{X}$ отсутствует. Эмульсия, чувствительная к желто-зеленым лучам, содержит взвесь мелких частиц из смеси пурпурной компоненты кетометиленового ряда и трудно растворимого в воде низкомолекулярного органич. в-ва с т. кип. выше 175°. Свойства этого в-ва такие же, как в первой эмульсии.

Эмульсия вторая сенсибилизирована по крайней мере одним из красителей строения (II!), где R^4 и R^5 — а) алкильные группы с 1—4 атомами С; б) R^4 — алкильная группа с 1—2 атомами С, а R^5 — D. COOH; в) R^4 — D. COOH, а R^5 — алкильная группа с 1—4 атомами С; г) R^4 — D. COOH, а R^5 — D. $C\overline{O}O$, в последнем случае $\overline{X}$ отсутствует; Z^{11} — неметаллич. атомы, необходимые для построения остатка производного хинолина. А. Х.

8040 П. Многослойный цветной фотоматериал (Multilayer colour photographic material) [Imperial Chemical Industries of Aust. and N. Z. Ltd]. Австрал. пат. 157092, 1.07.54

Новый фильтровый слой для цветных фотоматериалов содержит краситель строения $(R^1CO)(CN)CCHC_6H_4N(R^2)(R^5)$-*n*, где R^1— арильный или ариламидный радикал, R^2 — H, алкил или замещ. алкил, R^3 — алкил или замещ. алкил; фениленовые ядра могут иметь заместители и радикал R^1 имеет заместитель, содержащий алкильную цепочку по крайней мере с 5 атомами С. Т. Т.

8041 П. Везикулярные отпечатки и процесс их получения. Диксон (Vesicular prints and process of making same. Dixon M. G.) [General Aniline and Film Corp.]. Англ. пат. 707959, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 10, ii 498—ii499 (англ.)]

Способ получения высокочувствительного фотоматериала пузырчатого строения для везикулярной печати заключается в образовании водн. суспензии 30—40 вес. ч. гидрофильного коллоида и 3—10 вес. ч. мелкодисперсного твердого в-ва с коэфф. преломления, практически одинаковым с коэфф. преломления коллоида, совместно со стабилизированным светочувствительным диазониевым соединением. Слой суспензии наносят на подложку и высушивают. Образуется светочувствительный, практически прозрачный слой с диспергированными в нем частичками твердого в-ва. 15 ч. р-ра, содержащего 4 ч. двойной соли $ZnCl_2$ и *n*-$(C_2H_5)_2N$—C_6H_4—N_2Cl,5 ч. тиомочевины, 4 ч. лимонной к-ты на 100 ч. воды, добавляют к 100 ч. 33%-ного водн. р-ра фотографич. желатины, содержащего диспергированные в нем 5 ч. мелкораздробленного $BaSO_4$. Р-р наносят на черную бумагу, высушивают и экспонируют УФ-лучами через позитив. Проявление проводят в течение 2 сек. прямым воздействием пара. С. Б.

8042 П. Электрофотографический материал и способ его изготовления (Elektrophotographisch empfindliches Material und Verfahren zu seiner Herstellung) [Haloid Co.]. Пат. ГФР 916, 255, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 6, 1422—1423 (нем.)]

На алюминиевую пластинку или фольгу нанесен слой из непористого аморфного Al_2O_3 толщиной 25—300 Å и на него—фотопроводящий изолирующий слой из стекловидного Se. Для изготовления промежуточного слоя пластинку очищают смесью HF + HNO_3, сушат и в течение 1 часа нагревают воздухом при 450°. После этого возгоняют Se при $^1/_2$ μ ртутного столба и 60—75°. К. М.

См. также: 6845

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

8043. Базиликовидные мяты, содержащие ментофуран. Иголан, Бенезе, Нав (Les menthes basiliquées renferment du menthofuranne. Igolen Georges, Benézet Louis, Naves Yves-René), Parum. mod., 1954, 46, № 38, 15—27 (франц.)

Обзор. Библ. в тексте. К. Г.

8044. Продукты анфлеража. Созио (Produits d'enfleurage. Sozio Henri), Indsarpfum., 1954, 9, № 10, 341—343 (франц.)

Предлагается получение помад и абс. масел из цветов жасмина и туберозы методом анфлеража, применение которого сильно сократилось в последние годы из-за ряда причин (трудность консервации помады и абс. масла, наличие в нем жирного призапаха и малый выход из помады). Открытие очень сильных, лишенных запаха новых антиоксидантов обеспечивает хорошую консервацию помады и абс.масла. Для увеличения выхода абс. масла и устранения в нем жирного призапаха следует употреблять «тощее» сало, в котором меньше содержится оленина. Употребление абс. масел, полученных при помощи анфлеража, вносит новую ноту в парфюмерную продукцию. Е. К.

8045. Вытеснительный анализ терпеновых углеводородов. Часть 1. Предварительное изучение. Глассер, Гаррис, Кристенсен, Боп (Displacement analysis of terpene hydrocarbons. I. Preliminary Studies. Glasser A. C., Harris L. E., Christensen B. V., Bope F. W), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, 43, № 5, 294—296 (англ.)

Исследовано разделение смеси углеводородов, выделенных из эфирных масел. Углеводороды очищались фракционированной перегонкой над натрием и сохранялись в атмосфере азота. Колонка из стекла пирекс (1 × 40 *см*) снабжена сверху резервуаром на 250 *мл* для циркуляции спирта, имеющего т-ру 3 ± 0,5° и заканчивается капилляром. Для адсорбции употреблялся силикагель (60—200 меш). В качестве р-рителя для вытеснения выбран этилацетат, наиболее сильно адсорбируемый, В колонку помещают 10 *г* силикагеля и пропускают через нее *н*-гексан. Образец 2 *мл* смеси из 15%-ных р-ров α-пинена (n_D^{20} 1,4660) и лимонена (n_D^{20} 1,4724) в гексане (n_D^{20} 1,3750) пропускают через колонку и после того, как протекут последние капли смеси, добавляют со скоростью 0,5 *мл/мин* 20%-ный р-р этилацетата (n_D^{20} 1,3719) в гексане. В фильтрате определяют n_D^{20} через каждые 0,5 *мл* и строят изотерму адсорбции для этилацетата, лимонена, α-пинена при 30°. Из изотермы адсорбции видно, что этилацетат слишком сильно адсорбируется. Поэтому рекомендовано применение толуола. 2 *мл* смеси из 10%-ного р-ра лимонена и 15%-ного р-ра α-пинена в *н*-гексане анализируют на силикагеле, употребляя 25%-ный р-р толуола в гексане как р-ритель для вытеснения. Строят изотерму адсорбции для лимонена, α-пинена и толуола в *н*-гексане. Получают хорошо выраженные зоны терпеновых углеводородов. В случае применения вытеснительного анализа к смеси терпенов, находящихся в масле *Amphiachyris dracunouloides*, не было получено определенного разделения терпеновых углеводородов. Показано, что при переходе от сильно адсорбирующегося р-рителя к слабее адсорбирующемуся уменьшается разделение углеводородов, согласно теории распределительного анализа. Образование ярко выраженных зон в случае применения 25%-ного р-ра толуола в гексане не означает еще, что произойдет хорошее разделение терпенов, находящ. в более сложной смеси. Т. Р.

8046. Специальные проблемы в теории восприятия запаха. Штолль (Special problems in odor perception. Stoll Max) Drug and Cosm. Ind., 1954, 74, № 1, 48—49, 138—142 (англ.)

Обзор работ, посвященных проблемам восприятия запаха. Рассматриваются различные факторы, влияющие на восприятие запаха (мол. вес душистых в-в, их строение, конц-ия, физиологич. и психологич. состояние человека и др.). Библ. 21 назв. И. В.

8047. Техника парфюмерной лаборатории. Замечания об оборудовании и эксперименте. Морел (Perfumery laboratory techniques notes on equipment and procedure. Morel Charles), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 1, 79—82 (англ.)

8048. Новые достижения в области запаха. Джейкобс (Recent flavor developments. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1954, **64**, № 6, 459—460 (англ.)

Кратко рассмотрены вопросы о вкусе и молекулярной структуре в-в, о вкусовой чувствительности, о физ.-хим. изучении проблем запаха и о классификации запаха. И. В.

8049. Парфюмерия и косметика в древней и современной Индии. Крофорд, Нагараджан (Perfumery and cosmetics in ancient and modern India. Crawford T. H., Nagarajan T. S.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1954, **5**, № 3, 202—207 (англ.)

8050. Анализы чистых парфюмерных материалов. Карролл, Фордем (Analysis of pure perfumery materials. Carroll M. F., Fordham W. D.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, **65**, № 3, 19—21 (англ.)

Отмечено значение ИК-спектроскопии как метода анализа, позволяющего определять незначительное кол-во примесей. При помощи ИК-спектров определен состав различных смесей цитронеллола (I) с гераниолом (II). Особенно хорошо определяется небольшая примесь I в II (с точностью 0,5%). Смесь, содержащую небольшое кол-во I в II, перегоняют в вакууме с эффективной колонкой. I определяют в низшей фракции (составляющей ~10 % от всего дистиллата — в случае наличия примеси I ~1%), получают ИК-спектр. Таким образом можно определять менее, чем 0,1% примеси I. При определении примеси II в I таких результатов не удается достигнуть. Приведены ИК-спектры чистых II и I и смесей, содержащих 1%, 2,8% I в II. С помощью ИК-спектра установлено, что чистые образцы I, II, линалоола, неролидола и фарнезола имеют только изопропилиденовую структуру. Наличие в чистых образцах изопропенильной структуры не было обнаружено. Оценка чистоты некоторых спиртов произведена также по т-ре плавления твердых производных. Обменной р-цией спиртов с ацетоуксусным эфиром получают алкенилацетоацетат, из которого приготавливают твердое производное: *п*-нитрофенилгидразон или, лучше, 4-фенилсемикарбазон, так как последний дает колич. выход. По разнице в т-ре плавления сырого и кристаллич. продуктов судят о наличии примесей. Если исходный спирт был однородным, то эта разница бывает 1—1,5°. Таким путем устанавливают наличие примесей до 1%. Т. Р.

8051. Запах волчника. Уэлс (Daphne perfumes. Wells F. V.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1954, **27**, № 10, 1037 (англ.)

Предложена рецептура композиции, на базе которой может быть воспроизведен запах волчника (*Daphne odora* и *D. Somerset*). Г. М.

8052. Косметические средства для защиты от солнечных лучей. Вихтль (Kosmetische Lichtschutzmittel. Wichtl M.), Osterr. Apoth-Ztg, 1954, **8**, № 24, 399—402 (нем.)

Обсуждаются методы защиты кожи от вредного действия УФ-лучей. Н. Ч.

8053. Амиды в косметике. Хилфер (Amides in cosmetics. Hilfer Harry), Drug and Cosm. Ind., 1955, **76**, № 3, 325, 416—417 (англ.)

О доступности приготовления амидов и применении их в моющих средствах и других косметич. препаратах. Г. М.

8054. Соединения кремния в качестве защитных средств для кожи. Вейгель (Siliconverbindungen als Hautschutzmittel. Weigel K.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 8, 213—214 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Рекомендуется применять в хим. пром-сти в качестве защитных средств для кожи кремний органич. соединения, устойчивые к щелочам и к-там. Ф. Н.

8055. Активные моющие вещества в косметических препаратах. Монсвин (Waschaktive Stoffe in der Kosmetik. Monsvin), Parfüm. und Kosmetik, 1955, **36**, № 4, 154—156, 159 (нем.; резюме франц., англ.)

8056. О применении катионактивных соединений. в косметике. Бенк (Uber die Verwendung kationaktiver Verbindungen in der Kosmetik. Benk E.), Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 11, 283 (нем.)

Описаны катионактивные соединения, применяемые в косметике в качестве добавок к кремам, эмульсиям и др., а также как дезинфицирующие добавки к мылам. При введении этих соединений в косметич. препараты учитывается возможность образования осадка, который снижает бактерицидные и фунгицидные свойства катионактивных соединений. Н. Ч.

8057. Пигменты. Барраклаф, Уэбб (Pigments. Barraclough J. K., Webb H.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1953, **4**, № 3, 141—149 (англ.)

Обзор (природные окрашенные материалы, «синтетич.» окиси железа, произ-во неоргапич. пигментов, эозины и др.). Н. Л.

8058. Новые защитные средства для кожи. Лессер (Newer skin protectives. Lesser Milton A.), Drug. and Cosm. Ind., 1954, **75**, № 2, 172—174, 266—270 (англ.)

Перечислены требования, предъявляемые к защитным кремам. Приведены рецептура и способ приготовления новых защитных кремов с применением полиэтиленгликоля и его эфиров. Указано, что в самых различных областях нашли применение кремы с добавками кремнийорганич. производных. Библ. 37 назв. Н. С.

8059. Седые волосы. Хензель (Graue Haare. Hansel Helmut), Seifen Öle-Fette-Wachse 1953, 79, 12,309—310 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Исследованы причины преждевременного поседения волос и обсуждены меры предупреждения. Отмечено влияние на образование красящего в-ва волос ростового в-ва, дрожжей Н (*п*-аминобензойная к-та), витамина В, пантотеновой к-ты, меди. М. Э.

8060. Косметический анализ. Велон (L'analyse cosmétique. Vélon Pierre), Parfum. mod., 1953, **45**, № 33, 45—53 (франц.)

Обзор методов анализа сырья и продуктов косметич. произ-ва. Библ. 46 назв. Н. П.

8061. Несмываемые губные карандаши. Швейсхеймер (Beständige Lippenstifte. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 12, 357—358 (нем.)

Указаны требования, предъявляемые к губным карандашам. Отмечено, что несмываемые карандаши большей частью имеют в своем составе касторовое масло и эозин. Ремкомендуется ряд испытаний для контроля качества красителей и готовой продукции. Приведены рецептуры. Р. М.

8062. Новый количественный метод определения тиогликолевой кислоты. Келлер (Neue quantitative spezifische Bestimmung der Thioglykolsäure. Keller Dietrich v.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 21, 560 (нем.)

Описан метод определения тиогликолевой к-ты при помощи $CuSO_4$ в щел. среде, препятствующей выпаде-

нию Cu $(OH)_2$. Р-р для титрования: 57,5 *г* чистого $CuSO_4$ перемешивают примерно с 500 *г* воды и 60 *г* моноэтаноламина, не содержащего железа, в указанной последовательности до исчезновения выпавшей $Cu(OH)_2$. Образуется темнофиолетовый р-р. При отсутствии запаха аммиака добавляют аммиачную воду. Щел. р-р $CuSO_4$ добавляют по каплям к исследуемой жидкости до остающегося желтого окрашивания. Число истраченных *мл* дает конц-ию исследуемой жидкости в процентах. В случае образования в загрязненной жидкости тиогликолята железа добавляют немного гидросульфита натрия. Данные определения тиогликолевой к-ты иодометрич. и приведенным способами показывают преимущество последнего. Н. Ф.

8063. Идентификация меркаптанов в лосьонах, применяемых для завивки. Рюмеле, Уокер (The identification of mercaptans in waving lotions. Ruemele T., Walker G. T.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1953, 26, № 5, 461—462 (англ.)

Описано применение метода Рейнбольда для определения меркаптанов (I) в лосьонах для холодной завивки волос. Метод основан на получении окрашенных нитрозилмеркаптидов при взаимодействии I с азотистой к-той. 0,2—0,3 *г* $NaNO_2$ при встряхивании помещают в колбочку и прибавляют 5 *мл* лосьона. После растворения соли добавляют (также при встряхивании) несколько капель 5 н. H_2SO_4. При наличии I появляется интенсивное красное окрашивание; конц-ию I определяют колориметром. Метод позволяет установить присутствие I с точностью до 0,1% и выделить тиогликолевую к-ту из сульфитов, но определить, какое именно в-во имеется в лосьоне, таким путем нельзя, так как тиогликолевая и тиомолочная к-ты, тиоглицерин и тиоэтанол дают одинаковое красное окрашивание. И. В.

8064. Пластмасса для фасовки косметической продукции. Фулон (Kunststoffe für kosmetische Verpackungen. Foulon A.), Parfüm. und Kosmetik, 1955, 36, № 5, 204 (нем.)

Указано, что полиэтилен, поливинилхлорид, ацетилцеллюлоза и др. широко применяются для изготовления прозрачных флаконов, туб, разного назначения пробок. Такая тара для косметич. изделий отличается эластичностью, механич. прочностью, хим. устойчивостью, сохраняет продукцию от атмосферных влияний (улетучивания, усушки, поглощения влаги), имеет легкий вес и небольшую стоимость. Р. М.

8065 П. Смесь душистых веществ (Riechstoffgemisch) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 903258, 903259, 4.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 26, 5870 (нем.)]

При гидрировании ядра терпенофенолов или терпеналкоксифенолов с последующим окислением образующихся терпеноциклогексанолов получают смесь продуктов, обладающих запахом. Смесь содержит терпенциклогексанолы и терпенциклогексаноны или терпеналкоксициклогексанолы и терпеналкоксициклогексаноны. Т. Д.

8066 П. Средство ухода за волосами. Флиссер (Haarpflegemittel. Fließer Josefa). Австр. пат. 175016, 26.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 4, 901 (нем.)]

Патентуется средство ухода за волосами, представляющее собой смесь водно-спиртового экстракта медвежьего сахара (*Succus liquiritiae*), содержащего глицерид рицинолевой к-ты, водно-спиртового экстракта высушенных ягод бузины (*Fructus Sambuci*), душистого в-ва и других средств ухода за волосами или кожей головы (бензойная тинктура, хинная настойка, байром). Новое средство укрепляет корни волос, уменьшает их выпадение и вызывает рост волос, а также придает волосам мягкий, глянцовитый оттенок (седые волосы кажутся белокурыми). Н. Ф.

8067 П. Новый способ приготовления вещества для снятия грима. Кеменьи (Nouveau procédé pour la fabrication d'un produit de démaquillage. Kemeny M.). Франц. пат. 1043689, 10.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 8, 1865 (нем.)]

Патентуется в-во для снятия грима, состоящее из 600 *г* вазелинового масла, 125 *г* толуола, 100 *г* ксилола, 75 *г* чистого глицерина, 75 *г* C_2H_5OH (ректификата) и 25 *г* хорошо пахнущего масла. Этой смесью пропитывается ткань или бумага. А. Б.

8068 П. Средство для определения присутствия остатка вредных веществ в волосах. Шлихенмайер, Штробах (Procédé et moyen permettant de déceler la présence de résidus de substances nuisibles dans les cheveux. Schlichenmaier Hans, Strohbach Josef) [Lever Brothers and Unilever N. V., Sunlicht Ges. A.-G.]. Франц. пат. 1043145, 6. 11. 53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 8, 1865 (нем.)]

Для обнаружения нежелательного остатка тиогликолевой к-ты в волосах предлагается применение бумаги, пропитанной соединениями Co, Fe или Mo (напр., $FeCl_2$ или нитропруссид Na). Промытые, еще влажные волосы высушивают бумагой. В присутствии тиогликолевой к-ты или ее производных бумага изменяет цвет. Н. Ф.

8069 П. Процесс переработки хлорофилла и получаемые продукты. Бут, Шилдс (Procédé de traitement de la chlorophylle et produits obtenus. Booth Francis A., Shields F. N.). Франц. пат. 1070780, 12.08.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1221 (франц.)]

Процесс переработки хлорофилла состоит в том, что частичным гидролизом водн. р-ра хлорофилла превращают его растворимую часть в к-ты (сохраняющие дезодорирующие свойства) и уменьшают интенсивность его окраски. Е. К.

8070 П. Способ производства средства для рощения волос. Бохак (Verfahren zur Erzeugung eines Haarwuchsmittels. Bohac Karl). Австр. пат. 175976, 10.09.53 [Chem. Abstrs, 1953, 47, № 20, 10816 (англ.)]

Способ получения средства для рощения волос состоит в том, что волосы человека или животных обрабатывают конц. H_2O_2 и затем подвергают обычному щел. гидролизу. К полученной таким путем вязкой жидкости добавляют спирт, экстракт корней *Urtica dioca* или *U. urens*. Конц-ия, в которой применяется препарат, изменяется в зависимости от индивидуальных особенностей. Препарат также применим при себорее. Н. Л.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

8071. Десятичная классификация в промышленности высокомолекулярных материалов (резиновая промышленность, промышленность пластмасс). Шухман (Dezimalklassifikation der Industrie der makromolekularen Stoffe (Kautschuk-Industrie, Kunststoff-Industrie). Schuchmann Martin), Kautschuk und Gummi, 1955, 8, № 5, WT135—WT 136 (нем.)

В сокращенном виде изложена десятичная классификация (ДК), разработанная Интернациональным Объединением для Документации (FID) при поддержке более, чем 20 стран. Ранее рассматривались раздельно каучуковая пром-сть (ДК 678) и пром-сть пластмасс

(ДК 679.5). В настоящее время такое разделение не целесообразно и предложен новый общий раздел пром-сти высокомолекулярных материалов, т.е. пром-сти каучука и пластмасс (ДК 678.1/8) с сохранением значительной части прежней систематики. М. М.

8072. Новое в работах по стандартизации в резиновой промышленности. Титце (Neues aus der Normungsarbeit der Kautschuk-Industrie. Titze A.), Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 5, 92—94, 96 (нем.)

Обзор новых немецких стандартов: на хранение резиновых изделий, латексную губку, эбонит; на испытания каучука и резины (заготовка образцов, определение твердости по Шору, технологич. свойств каучука и невулканизованных смесей, истирания); на различные шины, камеры, ободные ленты, вентили для бескамерных шин, рукава для пропан-бутановой смеси, газа, горючего в автомобилях, на радиаторные рукава, напорные рукава, лабор. резиновую трубку, пробки, консервные кольца, уплотнительные прокладки, ролики для больничной мебели, больничные матрацы из латексной губки, купальные туфли, типографские пластины, плоские и клиновидные ремни. Технич. условия на резиновые изделия для железнодорожного транспорта. А. Л.

8073. Новые исследования по каучуку. Пуч (Nuevas investigaciones sobre la goma. Puig Ignacio), Goma, 1955, **3**, № 29, 12—15 (исп.)

Обзор работ по старению, усилению, вулканизации, действию излучения. Д. С.

8074. Окислительно-восстановительные явления и окраска латекса. Делатр (Les phénomènes d'oxydo-réduction et la coloration du latex. Delattre Robert), Rev. gén caoutchouc, 1954, **31**, № 2, 119—122, 132 (франц.; резюме англ.)

Обесцвечивание при хранении изделий из латекса, окрашенных красными азопигментами, объясняется действием восстановителей, образуемых микроорганизмами в щел. среде. Для устранения обесцвечивания следует: применять в-ва, подавляющие ферментативную деятельность не только в латексе, но и в его загустителях, полностью высушивать изделия, соответственно регулировать pH, выбирать стойкие красители. Лучшие результаты дают тио-индигоиды. Окислительно-восстановительные р-ции идут и в сухих пленках поливинилхлорида. В этом случае наиболее стойки кальциевые соли азокрасителей. Д. С.

8075. Латексная пена. Леммермайер (Latex-schaum. Lämmermayer L.), Prakt. Chem., 1954, **5**, № 9, 216—217 (нем.)

Обзор применения губчатых изделий из латексной пены. М. М.

8076. Химия и свойства синтетических каучуков. Джонс (Synthetic rubbers — their chemistry and properties. Jones F. A.), Chemistry and Industry, 1955, № 28, 891—895 (англ.)

8077. Проектирование, синтез и применение бутадиенакрилнитрильного каучука. Баклер, Гаррис (Butadiene-acrylonitrile copolymers design synthesis and use. Buckler E. J., Harris I W E.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1955, **31**, №1, T2—T32 (англ.)

Обзор истории. развития, произ-ва и свойств нитрильных каучуков «Полисар». М. Л.

8078. Силиконы в резиновой промышленности. Монахан (Silicones in the rubber industry. Monaghan J. E.), Rubber and Plast. Age, 1955, **36**, № 5, 285, 287 (англ.)

Обзор свойств и применения кремнийорганич. полимеров. В К.

8079. Термодинамика системы каучук — сера при высоких давлениях. Уир (Thermodynamics of the rubber-sulfur system at high pressures. Weir Charles, E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1953, **50**, № 6, 321—327 (англ.)

На основе полученных ранее данных (РЖХим., 1954, 42291, 49065) вычислены величины работы, теплоты, изменения внутренней энергии и разности уд. теплот для вулканизатов с 10, 18 и 28% S при 10—80° и 1000—10000 *атм* через каждые 10° и 1 *атм*. О. Г.

8080. Физические свойства и химическая стойкость резины из натурального каучука. Бургуа (Propriétés physiques et résistances chimiques du caoutchouc souple naturel. Bourgois P.), Revêtement et protect., 1954, № 38, 57, 59, 61, 63—68 (франц.)

Сводка основных литературных данных по физ.-мех. и хим. свойствам ненаполненных, сажевых (протекторных), технич. (с инертными наполнителями) и изоляционных резиновых смесей. Рассматривается сопротивление истиранию, стойкость к действию окислителей, тепла, света, воды, р-рителей, хим. стойкость. Библ. 9 назв. М. Л.

8081. Соосаждение латекса с сажей. Часть I. Пиккетт Пиккетт (Coprecipitation of latex and carbon black. Part I. Pickett F. N., Pickett A. J.), Rubber Age and Synth., 1953, **34**, № 1, 18—20 (англ.)

Рассматриваются процесс введения сажи в натуральный и синтетич. (GR-S) латекс и условия соосаждения латекса с сажей. Преимущества процесса заключаются в исключении энергоемкого процесса вальцевания, улучшении распределения наполнителя, получении изделий высокого качества и др. Высказываются теоретич. соображения по вопросу усиления латекса сажей. З. Т.

8082. Поверхностно-активная теория усиления. Часть II. Пиккетт (Surface-active theory of reinforcement. Part II Pickett A. J.), Rubber Age and Synth., 1953, **34**, № 2, 68—69, 71, 73 (англ.)

Теория усиления основана на поверхностной активности как сажи, так и полимерных частиц. Теория обосновывается исследованием колл. свойств водн. сажекаучуковых дисперсий. Эффект усиления может быть увеличен путем добавления поверхностно-активных агентов, которые увеличивают степень дисперсности как сажи, так и частиц полимера. Поверхностно-активные в-ва действуют посредством ориентированной адсорбции на поверхности частиц полимера и сажи и не только увеличивают дисперсность, но служат связью между этими частицами. См. реф. 8081. З. Т.

8083. Дуранит 30 и дуранит 10 (смешанные полимеры с большим содержанием стирола химического завода Хюльс АГ). Плой (Duranit 30 und Duranit 10, die hochstyrolhaltigen Mischpolymerisate der Chemischen Werke Hüls AG. Ploi Walter), Gummi und Asbest, 1955, **8**, № 6, 294—296, 298, 300—307 (нем.)

Сополимеры с высоким содержанием стирола, выпускаемые под маркой «Дуранит», относятся к группе частично ненасыщ. термопластич. смол, способных к вулканизации. Цифры 10 или 30 указывают на содержание бутадиена. Некоторые показатели одинаковы для обеих марок, напр. твердость по Шору для подошвенных смесей (при равных дозировках), уд. вес при этом невысок. Введение дуранита облегчает обработку сырых смесей. Оптимальные дозировки 5—10% на каучук. Дуранит 10 требует более высоких т-р обработки, чем дуранит 30. Дуранит хорошо распределяется в смеси, может вводиться вместе с ингредиентами в каучук, смешивается с различными каучуками, улучшает поверхность вулканизатов. Рекомендуется для уплотнителей, пористых подошв и др. М. М.

8084. Шеллак как ингредиент резиновых смесей. Ли (Shellac as a rubber compounding ingredient. Lee K. O.), Rubber India, 1955, 7, № 3, 43—45 (англ.)

Обзор работ по изучению влияния шеллака на свойства резины и эбонита из НК. Шеллак не позволяет приготовлять резины особо высокого качества, но полезен в качестве пластификатора. Он облегчает введение больших кол-в наполнителей и в отличие от обычных пластификаторов не вызывает понижения твердости вулканизатов и позволяет повысить гладкость поверхности формовых изделий. Ю. Д.

8085. Применение радиоактивной серы для изучения и контроля процесса вулканизации. Тарасова З. Н., Каплунов М. Я., Догадкин Б. А., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 4, 396—397

Описана методика быстрого и точного определения содержания связанной S в резинах, вулканизованных радиоактивной S. Метод сводится к измерению активности поверхностного слоя вулканизата с обеих сторон образца. Содержание связанной S определяется отношением активности поверхностного слоя вулканизата к активности вводимой S. З. Т

8086. Изучение качества пористых подошв. Зон, Циммерман (Studie an Porensohlen-Qualitäten. Sohn A. W., Zimmerman K. M.), Gummi und Asbest, 1955, 8, № 2, 62, 64, 67 (нем.)

Изучалась смесь (в вес.ч.): креп 100, вулказил С 50, стеарин. к-та 4,0, паста смолы Цева 30, ZnO 5, S 2,5, вулкацит DM 1,5, вулкацит Р экстра N 0,1, красная окись железа 6, сажа СК-3 0,3, противостаритель DDA 1,0, порофор В 13—4,5 и 6. Уд. давление при вулканизации 22,3—67 *кГ/см²*, т-ра 133, 143, 151 и 158°; время 5, 10, 15 и 20 мин. Полезно применение отверждающихся лигнин-конденсационных смол. Более легкие вулканизаты получаются при повышении кол-ва порообразователя и т-ры вулканизации. Время вулканизации не влияет на уд. вес. С повышением уд давления вулканизаты становятся более тяжелыми. Чем меньше заполнение формы, тем легче резины. При одном и том же уд. весе возникают различные пористые структуры. Какие пористые структуры нужны для пористых подошв может показать лишь опытная носка. М. М.

8087. Исследование технологических свойств регенерата. Шохин И. А., Тихонович Л. В., Тр. Н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1955, № 2, 146—164

При пластикации на умеренно нагретых вальцах (до 50°) повышается мягкость (до 30%) и снижается эластич. восстановление (до 80%). Наиболее существенное изменение свойств замечается в первые 10 мин. вальцевания и при более низких т-рах. Рекомендуется «ступенчатая» пластикация или кратковременная непрерывная пластикация с одновременным введением небольших кол-в пластификаторов и диспергаторов. Этот процесс облегчает смешение, улучшает однородность, монолитность, пластич. свойства резино-регенератных смесей, снижает их усадку и повышает самослипание. Это изменение свойств отмечается как у регенератов, полученных из резин на НК, так и на СКБ. Наряду с разрывом адсорбционных связей, при пластикации регенерата на вальцах происходит распад межмолекулярных связей каучукового в-ва (гель — фракции), напр. лабильных полисульфидных связей, т. е. продолжается процесс девулканизации, начавшийся в автоклаве. При этом пластикация тем интенсивнее, чем меньше степень деструкции в автоклаве. М. М.

8088. К общим принципам построения рецептуры резиновых смесей, содержащих регенерат. Шохин И. А., Цыпкина В. Л., Крюкова А. Л., Нифонтова Е. Я., Тр. н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1955, № 2, 165—189

Регенерат (Р) рассматривается как резиновая смесь, содержащая каучуковое в-во, сажу, минер. наполнители и мягчители, причем каучуковое в-во и сажа подобны соответствующим типам каучука и сажи, вводимым в резиновые смеси; минер. наполнитель аналогичен мелу. Каучуковое в-во Р вулканизуется 3—3,5% серы и 1,5—2,0% органич. ускорителя. Сажа, дополнительно вводимая в Р, оказывает на него примерно то же действие, что и в смесях на СК. Для сохранения первоначальной рецептуры и соответствующих физ.-мех. показателей, а также технологич. свойств смесей рекомендуется вводить Р с учетом замены ингредиентов смеси его компонентами в отношении 1 : 1. В условиях статич. деформаций при указанном подборе рецептуры каучуковое в-во Р равноценно соответствующему типу каучука. При отличии каучукового в-ва Р от каучука резиновой смеси результативные простейшие физ.-мех. свойства вулканизатов являются практически свойствами аддитивными, зависящими от колич. соотношений между каучуком и каучуковым в-вом Р. Обычно фактич. показатели несколько меньше расчетных. Это объясняется тем, что жесткий и эластичный гель каучукового в-ва Р не полностью совмещается с каучуками, что сказывается в снижении мех. показателей. При динамич. деформациях мех. свойства и работоспособность резино-регенеративных смесей понижаются из-за физ. неоднородности. М М.

8089. Принцип постоянства энергии при испытании на истирание. Пауэлл, Гоф (Constant power principle in abrasion testing. Powell E. F., Gough S. W.), Rubber World, 1955, 132, № 2, 201—210 (англ.)

Для согласования результатов испытания на истирание с результатами эксплуатации необходимо, чтобы при спытании искорость рассеяния энергии на истираемых поверхностях была постоянной. Распределение энергии P_1 в системе абразив—образец может быть 2 типов: 1. Обе поверхности находятся в движении, но имеют относительное проскальзывание $P_1 = P_R + P_T$ (1). 2. Одна поверхность неподвижна $P_1 = P_R$ (и $P_T = 0$) (2). P_R — энергия, поглощенная поверхностями, P_1 — работа против груза, ведомого механизмом. В машине с постоянным проскальзыванием v, при скорости истирающей поверхности V, $P_R = P_T \cdot v/V$. Отсюда следуют условия проведения испытания при постоянной энергии для 5 основных методов: 1) машины Ламборна с постоянным проскальзыванием (постоянная скорость абразива и постоянный момент торможения), 2) стандартной машины Граселли (постоянная тангенциальная сила на рычаге с образцами), 3) машины B. S. A. T. R. A. (постоянные скорость и сила на поверхности абразива), 4) машины с постоянной скоростью вращения абразивов и с проскальзыванием (Akron Angle Abrader) (постоянство подводимого момента вращения), 5) машины с независимым движением образца и абразива (Tabor Abrader) (моменты вращения или тангенциальные силы на обеих поверхностях и их скорости должны быть постоянными). Описана видоизмененная машина Ламберна для проведения испытания при постоянстве энергии. На производственных резинах показано влияние условий испытания на результаты. Эти результаты в достаточной степени коррелируются с дорожными: сопротивление истиранию и процент износа на дорогах находятся в отношении 1 : 1. Испытания на машине Грассели и Американского бюро стандартов, проведенные в условиях постоянства энергии, также дают лучшие результаты. Расчет максим. энергии, необходимой для разрушения

XUM

структуры резины при истирании, с учетом энергии С — С-связей и теплоты смачивания всех ингредиентов, дает величину $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ *ккал*/1 *см*^{3} уменьшения объема, в то время как наименее мощная машина B. S. A. T. R. A. потребляет в 5 000 раз больше. Как и для случая истирания металлов, найдено, что работа истирания тем больше, чем меньше удаляемые с поверхности частицы материала. При их размере 0,025 μ работа достигает предельного значения. Этот размер сопоставим с местными нерегулярностями кристаллич. структуры. Вследствие этого работа истирания должна быть значительно больше энергии разрыва атомной и молекулярной структуры материала. А. Л.

8090. Исследование истирания резины. Веллингер, Иц (Verschleißuntersuchungen an Gummi. Wellinger K., Uetz H.), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, 96, № 2, 43—47 (нем.)

2 образца резины из бутадиенстирольного каучука и три образца из бутадиенакрилнитрильного каучука и для сравнения образец стали — исследовались на истирание наждачной бумагой, в сосуде с песком и струей песка. При последнем методе резины располагаются в иной последовательности, чем при первых двух. Изменение условий испытания при одном и том же методе не влияет на относительное расположение образцов. При испытании путем применения перпендикулярно направленной на образец струи песка резина оказалась более стойкой к истиранию, чем другие испытанные материалы — базальт, ковкая и литая сталь. М. Л.

8091. Применение баллистического маятника для испытания шинного корда на удар. Лайонс, Приттиман (Use of the ballistic pendulum for impact testing of tirecord. Lyons W. James, Prettyman Irven B.), Text. Res. J., 1953, 23, № 12, 917—925 (англ.)

Образец в виде петли с закрепленными концами располагается в горизонтальной плоскости так, что в нижней точке колебания маятника в вершину петли приходится удар с энергией, достаточной для разрыва образца. Разность угловых смещений маятника в отсутствие и при наличии образца служит мерой энергии, затраченной на разрыв образца. Одновременно процесс разрыва шинного корда от удара анализируется с помощью моментальной фотографии. Приведены результаты испытаний различных видов шинного корда. М. Л.

8092. О явлении растрескивания вулканизованного каучука. VI. Растрескивание при многократном изгибе. Мацуда, Танака (加硫ゴムの龜裂現象. 第6報. 屈曲龜裂について. 松田種光, 田中瑞穂), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, 28, № 1, 10—16, 62 (япон.; резюме англ.)

При многократном изгибе на поверхности вулканизованного каучука, подвергнутого повторным местным удлинениям, появляются трещины. Зародышем трещины является граница между каучуковым углеводородом и наполнителем (или любой частицей). На машине Де Маттиа изучались образцы из резины, наполненной ZnO, $CaCO_3$, основным $MgCO_3$, каолином и порошком слюды. Измерялось время, после которого появляются точечные отверстия и трещины разрастаются до 1 *мм*, и скорость роста трещин. Полученные результаты тесно связаны со скоростью образования полостей. Чем больше скорость их образования, тем меньше сопротивление растрескиванию при изгибе. А. Л

8093 Д. Влияние ускорителей вулканизации на свойства шинных резин из бутадиенстирольного каучука. Ватажина В. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., Н.-и. ин-т шин. пром-сти, М., 1955

8094 П. Каучукоподобные изделия и способ их изготовления. Мак-Фадден (Rubber-like articles and method of making same. McFadden George H.) [General Motors Corp.]. Канад. пат. 499339, 19.01.54

Водн. дисперсии НК или СК желатинируются в присутствии 0,5—4 вес.% (от сухого остатка) растворимых или частично растворимых солей щел. или щел.-зем. металлов или аммония титанофтористоводородной к-ты. Д. С.

8095 П. Коагулирующие агенты для латексов. Коиде (Coagulating agent for latex products. Koide Takeshiro) [Yokohama Rubber Manufg. Co.]. Япон. пат. 1885, 30.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4876 (англ.)]

Коагулирующий агент для латекса состоит из 50 ч. Ca $(NO_3)_2$, 10 ч. ацетамида и 40 ч. ацетона. В. К.

8096 П. Метод производства губчатой резины. Ван-Баскерк, Бач (Method of making sponge rubber. Van Buskirk Edward C., Butsch Paul V.) [International Latex Processes, Ltd]. Канад. пат. 502350, 11.05.54

Губчатая резина получается при вспенивании синтетич. латексов или их смесей с натуральным латексом с pH ⩾ 10, при содержании (в % от сухого остатка латекса) не более 0,5 аммиака, 2—10 ZnO и 0,3—5 в-ва, изолирующего цинк; напр., карбоната, бората, фосфата, сульфита, оксалата, ферроцианида, феррицианида или хромата щел. металла. В качестве желатинирующего агента применяется малорастворимая соль кремнефтористоводородной к-ты, напр. 0,6—4% кремнефтористого натрия. М. М.

8097 П. Способ изготовления губчатых резиновых изделий из водных дисперсий каучука. Свендсен, Клейтон (Verfahren zur Herstellung von Schwammkautschukerzeugnissen aus wasserigen Kautschukdispersionnen. Svendsen Edward C., Clayton William J.) [United States Rubber Co.]. Пат. ГФР 892379, 8.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2723 (нем.)]

Латексную смесь, содержащую цинковое мыло, гексаметафосфат щел. металла, аммонийную соль сильной к-ты, ZnO и малорастворимую соль кремнефтористоводородной к-ты, а также, если нужно, наполнитель, вспенивают, пену разливают по формам и подвергают дальнейшей обработке. М. Л.

8098 П. Резиновые изделия и способ их производства. Беннетт, Мак-Фадден, Лайман (Rubber article and method of making same. Bennett Bailey, McFadden George H., Lyman John F.) [General Motors Corp.]. Канад. пат. 500340, 2.03.54

Губчатые резиновые изделия изготавливают из вулканизованного вспененного латекса. Прочность изделий повышена благодаря наличию стеклянных волокон, средней длиной 0,8—6,4 *мм*, в кол-ве 1—10 вес. %. Изделия обладают лучшей сжимаемостью и плотностью и меньшей усадкой при вулканизации. М. М.

8099 П. Пенистые латексные изделия (Foamed latex products) [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Австрал. пат. 161060, 24.02.55

Желатинирование вспененного латекса, содержащего ZnO и желатинирующий агент замедленного действия, производится в присутствии органич. оксисоединения в кол-ве, повышающем при застудневании pH системы на 0,3 или более. М. М.

8100 П. Новый способ производства резиновых изделий, окрашенных в массе. Фишмейстер,

Коецкий (Nouveau procédé de fabrication d'objets en caoutchouc coloré dans la masse. Fischmeister O, Kojecky O.). Франц. пат. 1064818, 18.05.54 [Rew. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 2, 189 (франц.)]

Для получения из латекса изделий, окрашенных в массе в различные цвета, изделие макается последовательно в соответствующие ванны не ожидая полного высыхания предыдущего слоя; при этом наблюдается хорошее сцепление слоев друг с другом. М. Л.

8101 П. Способ прорезинивания полых изделий из волокнистых материалов. Дуарри-Серра (Method of rubberizing hollow articles of fibrous material. Duarry-Serra Juan). Пат. США 2661306, 1.12.53

Для прорезинивания внутренних стенок полых изделий из проницаемого волокнистого материала сначала увлажняют наружные стенки изделия, затем наполняют его определенным кол-вом водн. дисперсии каучука, надувают и, закрыв отверстие, поворачивают для распределения дисперсии по внутренним стенкам. Затем отверстие открывают и под давлением впускают CO_2, обусловливая таким образом коагуляцию дисперсии на внутренних стенках и выдавливая дисперсионную среду через поры волокнистого материала. После этого изделие нагревают, поддерживая внутри давление газа. М. Л.

8102 П. Производство асбесто-резиновых смесей. Д'Олье (Production of asbestos-rubber compositions. D'Olier George) [The Canadian Raybestos Co., Ltd]. Канад. пат. 497165, 27.10.53

Асбестовое волокно смешивают с натуральным или синтетическим латексом (бутадиенстирольным, бутадиенакрилнитрильным или полихлоропреновым). Для задержки коагуляции последнего волокно предварительно тщательно обрабатывается р-рителем каучука. При изготовлении листовых прессованных фрикционных изделий смоченное р-рителем асбестовое волокно смешивают с инертными наполнителями, вулканизующими агентами и материалом, увеличив. трение, а затем в смесь вводят латекс. М. Л.

8103 П. Устойчивый сополимерный латекс и краска на его основе. Бебб, Мош, Уиллис, Миллер (Stable copolymer latex and paint comprising same. Bebb Robert L., Musch John H., Willis James M., Miller Verle A.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2702285, 15.02.55

Морозостойкая водн. краска состоит из устойчивого латекса, приготовленного эмульсионной полимеризацией 61—73 вес. % стирола и соответственно 39—27 вес. % бутадиена в присутствии 1—2 ч. растворимой соли надсерной к-ты и 0,02—2,5 ч. анионного эмульгатора на 100 вес. ч. мономеров при pH 7—12, и красителя, взвешенного в воде с помощью диспергирующего агента. Краска содержит также сравнительно небольшое кол-во нескольких дополнительных анионных или неионных стабилизаторов, вводимых в латекс после 50% полимеризации и перед введением в него водн. суспензии красителя. Ю. Д.

8104 П. Хлорирование каучука. Ратиен, Байер (Chlorierung von festen Kautschuk. Rathjen Heinrich, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 878704, 1.06.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 1, 13 (англ.)]

Твердый каучук или продукты его превращения хлорируют газообразным или жидким Cl_2, при этом до хлорирования в каучук вводят твердые неоргани. соединения, растворимые в воде после хлорирования. М. Л.

8105 П. Способ получения пленок из хлорированного каучука. Нейвелд (Werkwijze voor het vervaardigen van chloorrubberfilms. Nijveld Hendrik Alber Wildrik) [Rubber-Stichting]. Голл. пат. 75825, 15.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2110 (англ.)]

Приготовляется органозоль хлорированного каучука (I), пластификаторов и летучих агентов набухания в алифатич. или алициклич. углеводородах или спиртах, растворяющих эти последние, но не I. Тонкий слой органозоля наносится на твердую поверхность (напр., стекла) и органич. жидкости испаряются. I лучше применять в виде тонкого порошка с 60,5% Cl, нерастворимого в обычных р-рителях и получаемого хлорированием латекса (голл. пат. 65820). Р-рителями могут служить уайт-спирит (т. кип. 150—200°), лигроин (т. кип. 100—140°) или этиловый спирт, не вызывающие набухания I. В качестве пластификатора применяются диоктилфталат или хлорированный бифенил в кол-ве 10—40 вес.% от I; агентами набухания служат ксилол или низшие фракции лигроина. Могут вводиться также эмульгаторы, красители и наполнители. Получаемые таким способом пленки отличаются низкой паропроницаемостью. Ю. Д.

8106 П. Способ получения высококачественных резиновых масс (Verfahren zur Herstellung hochwertiger Kautschukmassen) [Chemische Werke Albert in Wiesbaden-Biebrich]. Австр. пат. 178199, 15.09.53.

Резиновые смеси из одного или нескольких видов каучука, до или после вулканизации, обрабатываются металлоактивными соединениями типа алкоголятов 2-валентных металлов или металлов с более высокой валентностью, напр. Zn, Al или Ti или их алкоксосолей, а также смесями подобных соединений. Эти соединения могут быть стабилизованы сложными эфирами β-кетокислот или малеиновой к-ты или β-дикетонами. М. М.

8107 П. Окисленные изоолефинциклодиолефиновые сополимеры. Уэлш (Oxidized isoolefin-cyclodiolefin copolymers. Welch Marshall Lester) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2674586, 6.04.54

Способный к вулканизации каучукоподобный сополимер изоолефина, содержащий 3—5 атомов С и циклич. сопряженный диолефин (с 5—8 атомами С), имеющий две двойные связи в кольце при 90—200° взаимодействует с воздухом, O_2, перекисью бензоила, персульфатом калия или перекисью кальция. Процесс ведется до присоединения 0,1—5 вес.% О. В. К.

8108 П. Процесс полимеризации в водной эмульсии (Agueous emulsion polymerisatiuo process) [Phillips Petroleum Co.]. Англ. пат. 719174, 24.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 3, 105 (англ.)]

В зону полимеризации вводят воду, регулятор и мономер вместе с жирной к-той, размешивают для растворения в мономере жирной к-ты и регулятора, затем вводят водн. р-р гидроокиси щел. металла в кол-ве, необходимом для образования мыла и доведения pH до 9—12, размешивают для завершения образования мыла и для эмульгирования и после этого вводят остальные ингредиенты. Процесс в особенности пригоден для сополимеризации при 0°—15° бутадиена со стиролом в присутствии третичного алкилмеркаптана, стеариновой к-ты, гидроокиси щел. металла, гидроперекиси третичного бутилизопропилбензола и комплексного активатора — пирофосфата железа, а также для сополимеризации бутадиена или изопрена с этилакрилатом. При указанном порядке введения составных частей полимеризуемой смеси эффективность регулятора повышается, а вязкость (по Муни) каучукоподобного сополимера значительно понижается по сравнению с получающейся при непосредственном введении мыла в воду. М. Л.

XUM

8109 П. Силикаты щелочных металлов как стабилизаторы синтетических латексов низкотемпературной полимеризации. Берли, Фоск (Alkali metal silicates as stabilizers for low temperature synthetic rubber latices. Burleigh John E., Fauske Sig C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2702798, 22.02.55

Стабилизированный латекс, не содержащий преждевременно образовавшегося коагулюма, изготовляется путем полимеризации смеси бутадиена со стиролом (при преобладании первого) в водн. эмульсии при т-рах ниже 10° в присутствии органич. перекиси (катализатор) и пирофосфата железа (активатор), и 0,1—2 вес. ч. (на 100 *г* сухого в-ва в латексе), силиката щел. металла; в процессе полимеризации pH эмульсии поддерживается не ниже 10. Ю. Д.

8110 П. Производство автомобильных или авиационных шин. Конрад, Фроманди, Этнер (Herstellung von Bereifungen für Fahrzeuge oder Flügzeuge. Konrad, Erich, Fromandi Guido, Oettner Kurt) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 878706, 1.06.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 1, 25—26 (англ.)]

Каучук для шин получается эмульсионной полимеризацией бутадиеновых углеводородов с активированными виниловыми соединениями. При этом, насколько возможно, исключаются соли высокомолекулярных жирных к-т. Пластичность по Дефо поддерживается в пределах 1000—3500. М. Л.

8111 П. Смешение бутилкаучука. Брукс, Ладд (Compounding butyl rubber. Brooks Marvin C., Ladd Elbert C.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2665264, 5.01.54

В качестве наполнителя сополимера изобутилена с диолефином применяют осажденный водн. кремнезем, осажденный гидратированный силикат кальция или каолин, предварительно прореагировавшие с ненасыщ. органич. галоидосиланом, напр. циклоалкенилгалоидосиланом или циклоалкенилалкилгалоидосиланом (галоид Cl, Br или I). При этой р-ции выделяется соответствующий галоидоводород. Ф. К.

8112 П. Кремнийорганические каучуки с пониженным остаточным сжатием. Пфейфер (Silicone rubbers with improved compression set. Pfeifer Charles W.) [General Electric Co.]. Пат. США 2704748, 22.03.55

К органополисилоксану, который может переходить в твердое эластич. состояние, органич. группы которого представляют собой одновалентные углеводородные радикалы с атомом C, связанным с Si, прибавляют 0,1—6% (от веса полисилоксана) гидроперекиси изопропилбензола или *n*-*трет*-бутилизопропилбензола. М. Л.

8113 П. Склеенные изделия из кремнийорганического каучука и способ их производства. Панагросси, Собол (Bonded silicone rubber products and method of making same. Panagrossi Ahmed, Sobol ThomasJ) [The Connecticut Hard Rubber Co.]. Пат. США 2703775, 8.03.53

Слой стеклянной ткани погружают в подходящий грунтовочный р-р, приготовляют резиновую пасту, намазывают ее слоем на поверхность ткани и вулканизуют при таком небольшом давлении, что лишь часть толщины ткани оказывается склеенной с резиной, часть ткани без резины склеивают с поверхностью другого материала. Способ применим для изготовления изделий из губчатой силиконовой резины с подложкой из стеклянного волокна. М. Л.

8114 П. Мягчители. Имхаузен, Имхаузен (Weichmacher. Imhausen Arthur, Imhausen Karl-Heinz) [Märkische Seifen-Industrie o. H. G. und Dr. Karl-Heinz Imhausen]. Пат. ГФР 894768, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2723 (нем.)]

Мягчители для СК состоят из водн. эмульсий хлорированных парафиновых углеводородов. М. Л.

8115 П. Сополимер бутадиена и стирола, содержащий мягчитель. Патрик (Softened copolymer of butadiene and styrene. Patrick Tracy M., Jr) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2658046, 3.11.53

Невулканизованный каучукоподобный сополимер бутадиена и стирола содержит соединение T — C(R) = =N — NH — A, где T — тиенильная группа, A — арил, R — алкил, содержащий не более 3 атомов C. Ф. К.

8116 П. Усовершенствованный способ пептизации каучука, пептизатор и способ его приготовления (Procédé perfectionné de peptisation du caoutchouc, peptisant du caoutchouc et procédé de préparation de ce peptisant) [Bea G. E. N.]. Франц. пат. 1071263, 30.08.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 2, 194 (франц.)]

Не токсичный и не действующий на кожу пептизатор на основе фенилгидразина состоит из трихлорацетата фенилгидразина и содержит 2—5 вес.% соответствующего амида. Получается при р-ции фенилгидразина с трихлоруксусной к-той в соответствующем р-рителе. Для облегчения диспергирования пептизатора (прибавляемого 0,5—1,5% от веса каучука) целесообразно пользоваться смесью из 2 ч. парафина или стеариновой к-ты на 1 ч. пептизатора. Его можно вводить также в латекс. М. Л.

8117 П. Усиление каучука (Reinforcing rubber) [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Австрал. пат. 160844, 17.02.55

В каучук вводят лигнин и в-во, отщепляющее CH_2-группу. Смесь нагревают до р-ции этих в-в между собой. М. М.

8118 П. Приготовление наполненных резиновых смесей (Compounding of rubbery compositions) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 719874, 8.12.54 [Ruber J., 1955, **128**, № 10, 315 (англ.)]

Для лучшего распределения сажи и других наполнителей в качестве диспергаторов применяют продукты р-ции некоторых сульфидов фосфора (напр., P_2S_5) с углеводородами, напр. соль гуанидина и полиизобутилена, обработанного P_2S_5. Ю. Д.

8119 П. Способ получения высококачественных резиновых смесей. Фромм, Томсен, Штумер (Method of manufacturing valuable rubber mixtures. Fromm R. C. W., Thomson W. J., Stumer R. C. C.) [Lehmann und Voss und Co., Komandit-Ges.]. Англ. пат. 697726, 697779, 30.09.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 1, 26, 27 (англ.)]

В резиновую смесь вводят глинозем или кремнезем, подвергшиеся возгонке в электрич. дуге в атмосфере H_2. Такой кремнезем может заменить сажу без ухудшения физ. свойств резины. Пример: (в вес. ч.) НК 100, S 3, бензотиазилдисульфид 1, дифенилгуанидин 0,4, ZnO 5, SiO_2 57; в оптимуме вулканизации сопротивление разрыву 181,2 *кГ/см*^{2}, сопротивление раздиранию 50,5 *кГ/см*. (пат. 697726). Неорганич. активные наполнители для НК и СК получаются возгонкой в электрич. дуге. К ним относятся окиси Ba, Mg, Ti, Zn; ZnS, каолин, $CaSO_4$, $BaSO_4$, хлориды щел. или щел.-зем. металлов. (пат. 697779). М. Л

8120 П. Резиновые смеси. Барнетт, Дрейкли (Rubber compositions. Barnett G., Drakeley K. D.) [Bakelite, Ltd]. Англ. пат. 723318, 9.02.55 [Rubber J., 1955, **128**, № 15, 476 (англ.)]

В качестве усилителя резины из НК применяют 10—100% (от веса каучука) термореактивной феноламиноальдегидной смолы на основе одноатомного фенола или смеси аналогичной, но нетермореактивной смолы с агентом, вызывающим твердение. При этом облегчается смешение, а готовый материал обладает жест-

костью при сохранении эластичности и может быть окрашен в различные цвета. М. Л.

8121 П. Приготовление смесей синтетического каучука с сажей. Адамс (Preparation of synthetic rubber-carbon black mixtures. Adams James W.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2658049, 3.11.53

Соосаждение саже-латексной смеси, в которой частицы каучука и сажи заряжены отрицательно, осуществляется в центрифуге. Смесь коагулирует в результате удара о неподвижную отбойную поверхность. М. Л.

8122 П. Способ улучшения механической обрабатываемости искусственного каучука и каучукоподобных материалов. Цербе, Еникe, Швейтцер (Verfahren zur Verbesserung der mechanischen Verarbeitbarkeit von Kunstkautschuk und Kautschuknachfolgestoffen. Zerbe Carl, Jaenicke Johann, Schweitzer Otto) [Deutsche Shell Akt.-Ges. und Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГФР 916354, 9.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2318 (нем.)]

К дисперсии полимеров добавляются эмульгированные пластификаторы, представляющие собой остатки после экстракции при рафинировании минер. масел селективными р-рителями, или кислые смолы, выпадающие при рафинировании конц. H_2SO_4, очищенные экстракцией и дистилляцией. Смеси коагулируют совместно. М. М.

8123 П. Способ приготовления гранулированного продукта из каучука с наполнителем. Крюгер (Verfahren zur Herstellung von Kautschuk-Füllstoff-Granulat. Krüger Gerhard). Пат. ГДР 8664, 24.11.54

Натуральный или синтетич. латекс (если требуется, с введенным в него мягчителем) вбрызгивают из сопел во вращающийся барабан, в котором находится наполнитель. Затем отжимают воду и сушат гранулы во вращающихся трубчатых печах, желобчатых сушилках или т. п., причем каучук подвергается тепловой деструкции, под действием ИК-ламп. В примере указаны детали аппаратуры и процесса. Обработка наполнителя ускоряет и улучшает его введение в каучук и устраняет пылеобразование. М. Л.

8124 П. Способ приготовления резиновых смесей. Керн (Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen. Kern Rudolf) [Rhein-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ГФР 873744, 13.04.53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 1, 28 (англ.)]

В резиновую смесь вводят лактамы или смеси содержащих их в-в, в некоторых случаях вместе с другими, известными ингредиентами, напр. пластификаторами, диспергаторами, стабилизаторами, цинковыми солями жирных к-т. При этом получают резину с большим сопротивлением разрыву с одновременным сохранением пластицирующего действия. При прибавлении лактамов к высоконаполненным резиновым смесям или к смесям с наполнителями, сильно увеличивающими жесткость можно достичь рабочих свойств, в частности при шприцевании, какие нельзя получить другим способом. Способ применим для резиновых смесей из НК, СК, регенерата или их смесей, особенно содержащих светлые наполнители. М. Л.

8125 П. Способ получения резиновых смесей. Кирхгоф (Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen. Kirchhof Ferdinand) [Rhein-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ГФР 918163, 20.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2319 (нем.)]

В смеси из НК, СК или регенерата вводится $>10\%$ (на каучук) цинковых солей ненасыщ. жирных к-т или подобных соединений растительного или животного происхождения, типа таллового масла или линоловой к-ты, обработанных серой, в кол-ве более 10% (на каучук). М. М.

8126 П. Вулканизация каучука. Батлер (Vulcanization of rubber. Butler John Mann) [Monsanto Chemical Co.,. Пат. США 2665268,5.01.54

В качестве ускорителя вулканизации применяют (*трет*-алкилмеркапто)-цинк N,N-диалкилдитиокарбамат с ф-лой: $R'SZnSC(S)N(R''R''')$, где R' третичный алкил, содержащий до 16 атомов С, R'' и R''' — алкил, содержащий до 8 атомов С. Э. С.

8127 П. Ускоренная вулканизация каучука. Матес, Стюарт (Accelerated vulcanization of rubber. Mathes Roger A., Stewart Floyd D.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2704752, 22.03.55

В резиновую смесь, содержащую серу и ускорители, вводят небольшое кол-во аминной соли роданистоводородной к-ты, амин может быть первичным или вторичным алифатич., алициклич. или аралкильным или гетероциклич. с атомом Н, связанным с гетероаминным атомом N. М. Л.

8128 П. Органо-оловянные соединения и содержащие их смеси. Рамсден, Бьюкенен, Черч, Джонсон (Organo tin compounds and compositions containing same. Ramsden H. E., Buchanan H. W., Church J. M., Johnson E. W.) [Metal and Thermit Corp.]. Англ. пат. 719421, 1.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 3, 109 (англ.)]

Органо-оловянные меркаптиды применяются в качестве стабилизаторов полимеров и сополимеров винилхлорида и ускорителей вулканизации и противоокислителей каучука. Описано получение 37 соединений. М. Л.

8129 П. Азотсодержащие производные тетрауксусных кислот в качестве стабилизаторов каучука. Мак-Элрой (Nitrogen derivatives of tetraacetic acids as rubber stabilizers. McElroy John F.) [Permacel Tape Corp.]. Пат. США 2667522, 26.01.54

В каучук (НК, бутадиенакрилнитрильный, бутадиенстирольный) вводят 0,05—10 вес. % (от веса смеси) соединений со следующими ф-лами: $(R^1, R^2)NCH_2COO^-D^+$; $(CH_2)_x NR^3—CH_2COO^-D^+$, или CH_2COOR^4, где R^1R^2 и R^3 — Н или $—CH_2COO^-D^+$, R^4 — алкил, с 2—5 атомами С в цепи, D — H^+, K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+ или NH^+A_3, где A — Н, алкил или этанол; x равно 2—4. Ф. К.

8130 П. Повышение сопротивления многократному изгибу полимеров 1,3-бутадиена. Сибли (Improving the flex resistance of butadiene-1,3 type polymers. Sibley Robert L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2647879, 4.08.53

Для повышения сопротивления многократному изгибу НК или СК в него вводится 0,1—5% органич. меркаптана с меркапто-группой, связанной с метиленовой. М. Л.

8131 П. Способ стабилизации синтетического каучука. Люк (Verfahren zur Stabilisierung von synthetischem Kautschuk. Lück Werner). Пат. ГДР 2926, 12.01.53

Противостарители для СК представляют собой: 1) замещенные соединения анилина, в особенности, ароматич. амины (I), в которых с центральным атомом N или P соединены три фенильных или нафтильных группы (или и те и другие); 2) продукты конденсации I с двух- или трехосновными гликолями; 3) продукты конденсации I с PCl_3. Противостарители растворимы в эмульгаторах и поэтому при коагуляции осаждаются, равномерно распределяются в полимере и не вымываются водой. Они светостойки и обладают пластицирующим действием. Д. С.

XUM

8132 П. Аппаратура и способ для непрерывной вулканизации. Берггрен (Continuous vulcanizing methods and apparatus. Berggren George E.) [Western Electric Co., Inc.]. Канад. пат. 498917, 29.12.53

Аппаратура для непрерывной вулканизации оболочек сердечников (электрич. проводов) состоит из трубы, через которую непрерывно продвигается провод. Передняя часть трубы, где происходит вулканизация оболочки провода, обогревается жидкостью, нагретой под высоким давлением или паром под давл. 17,5 *кГ/см*², а задняя часть трубы снабжена устройством для подачи циркулирующей охлаждающей жидкости или воды под давл. 19*кГ/см*².Т-ра и давление нагревающей и охлаждающей трубу среды автоматически регулируются при помощи описываемых спец. устройств. М. Л.

8133 П. Клей. Краус, Кончатори (Adhesion cement. Kraus Gerard, Conciatori Anthony) [General Motors Corp.]. Канад. пат. 499338, 19.01.54

Резина из НК, бутадиенстирольного, бутадиенакрилнитрильного или хлоропренового каучуков приклеивается к твердому непористому материалу с помощью двух промежуточных слоев. Слой, соприкасающийся с твердым материалом, представляет собой частично хлорированный или бромированный полиметилпентадиен. Степень галоидирования 1,04—2,5 эквивалента галоида на одну метилпентадиеновую группу (содержание Cl 37—50 вес.% от веса соединения). Слой, соприкасающийся с резиной, состоит из усиленного резинового клея, содержащего каучук, сажу (не менее 50 вес. % от веса каучука) и серу. Прочность связи составляет 52,5 *кГ/см*². В. Е.

8134 П. Способ соединения текстильных нитей с резиной. Энтунсл (Verfahren zum Binden von Textilgarnen mit Kautschuk. Entwistle Donald) [Courtaulds Ltd]. Пат. ГДР 531, 18.02.53

Для увеличения прочности связи нитей с резиной каучук вулканизуется с нитями (напр., вискозными), содержащими плавкий растворимый в щелочи продукт конденсации альдегида с одно- или двухатомным фенолом (напр., резорцином) или покрытыми этим продуктом. М. Л.

8135 П. Привулканизация каучука к подложке. Клейнер, Байер, Эккер, Таубе (Aufvulkanisieren von Kautschuk auf Unterlagen. Kleiner Helmut, Bayer Otto, Ecker Ruprecht, Taube Karl) [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Пат. ГФР 895526, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2723 (нем.)]

В резиновую смесь вводят диизоцианаты. М. Л.

8136 П. Усовершенствованная губчатая резиновая обкладочная пластина (Feuille de revêtement en caoutchouc spongieux perfectionnée) [Ets Hutchinson (Cie National du Caoutchouc)]. Франц. пат. 1068779, 30.06.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 2, 194 (франц.)]

Одна поверхность пластины из губчатой резины гладкая, другая — с равномерно распределенными ячейками правильной формы, глубиной предпочтительно 0,75 толщины пластины. Пластину можно формовать, приклеивая к изнашиваемому слою сплошной резины, такое изделие в особенности пригодно для ковров. Описывается процесс непрерывного произ-ва таких пластин, причем одновременно осуществляется с одной стороны порообразование в каучуке, его вулканизация и формование ячеек, с другой — вулканизация резиновых частей и скрепление изнашиваемого слоя с губчатым. М. Л.

8137 П. Обкладка из каучука или пластмасс. Форверк (Belag aus Kautschuk oder Kunststoff. Vorwerk Wilhelm Jun.) [Vorwerk und Sohn]. Пат. ГФР 916220, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126** m, № 12, 2796 (нем.)]

Между волокнистым покрытием и пластиной из пористой резины или пластмасс располагается текстильный слой. М. М.

8138 П. Защитные покрытия для электрических кабелей, труб и подобных продуктов. Коннинг, Кук (Protective coverings for electric cables, pipes and the like. Conning J., Cook, J. F.) [British Insulated Callender's Cables Ltd]. Англ. пат. 693460, 1.07.53 [Rubber Abstrs, 1953, **31**, № 10, 431 (англ.)]

Водонепроницаемое покрытие изготовляется путем обвертывания по спирали металлич. оболочки кабеля и т. п. двумя лентами, одна сторона которых покрыта слоем резиновой смеси. Подложка лент изготовляется из водонепроницаемого материала с модулем эластичности выше, чем у резиновой смеси (напр., из поливинилхлорида). Первая лента наматывается так, чтобы подложка была обращена к оболочке и слой представлял собой сравнительно слабо натянутую спираль. Вторая лента наматывается в обратном направлении, причем подложка ее обращена наружу. Таким образом резиновые слои обеих лент соприкасаются. В одном слое смеси присутствует только S, в другом только ультраускоритель, при соприкосновении происходит их миграция и вулканизация обоих слоев. Ю. Д.

8139 П. Способ переработки старой резины. Ривье, Дитцель (Verfahren zur Aufarbeitung von Altgummi. Rivier Artur, Dietzel Ewald) [VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben]. Пат. ГДР 8395, 1.11.54

Измельченную старую резину вальцуют при нормальной или повышенной т-ре, но ниже 100° с высокомолекулярными остатками перегонки жирных к-т, полученных при окислении парафинов или с продуктами их превращения, напр. этерификации со спиртами, конденсации с фенолами или полимеризации. Пример. 200 вес. ч. измельченной резины смешивают с 40 вес. ч. продукта конденсации, полученного в виде вязкой тягучей массы после 16 час. нагревания 90 вес. ч. остатков перегонки высокомолекулярных жирных к-т из продуктов окисления парафинов (кислотное число ~ 45) с 10 вес. ч. гексантриола, и вальцуют при 20—40° до получения гладкой однородной шкурки. Вместо указанного выше продукта конденсации можно взять равное ему кол-во высоковязкого продукта полимеризации, полученного при нагревании остатков перегонки, с несколькими процентами безводн. соды при 200—220°. М. Л.

8140 П. Мономеры и полимеры ненасыщенных тиоэфиров. Моррис, Конклин (Monomers and polymers of unsaturated thioethers. Morris Rupert C., Conklin George W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2664414, 29.12.53

Сополимер 3,6-дитио-1,7-октадиена с другим полимеризующимся органич. соединением, имеющим алифатич. группу с двумя атомами С, соединенными с этиленовой связью, способный к дальнейшей полимеризации. Д. С.

8141 П. Производство полимеров (Fabrication de matières polymères) [Imperial Chemical Industries]. Франц. пат. 1065135, 20.05.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 2, 192 (франц.)]

Эластомеры получают в результате р-ции линейных полиэфиров дикарбоновых алифатич. к-т и гликолей (напр. адипатов полиэтилена) с избытком спец. диизоцианатов (напр. 1,5-диизоцианата нафталина) в присутствии небольших кол-в воды (вводится в виде кристаллизационной воды соли.) М. Л.

См. также: 6415, 6418, 6993, 6996, 7000, 7007

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

8142. Развитие промышленности пластмасс в Японии. Секидо (Die Entwicklung der Kunststoffindustrie in Japan. Sekido R.), Kunststoffe, 1955, **45**, № 2, 55—57 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Краткий обзор состояния и задач развития пром-сти пластмасс в Японии. Н. А.

8143. Химические процессы при переработке пластических масс. Хётлен (Chemische Vorgänge bei der Kunststoffverarbeitung. Höchtlen August), Kunststoffe, 1954, **44**, № 12, 533—541 (нем.)

Описаны процессы, происходящие при переработке (прессовании, изготовлении литых деталей и т. д.) фенольных смол и пластмасс (новолачного и резольного типов), полиуретанов разветвленного строения, ненасыщ. полиэфирных смол. Рассмотрены также процессы термич. деструкции макромолекулярных соединений. С. Ш.

8144. Пластмассы, растворители для них и пластификаторы. Строение, характеристика и применение. Маттис (Les matières plastiques, leurs solvants et plastifiants (suite). Constitution, caractéristiques et usages. Matthis A. R.), Ind. Chim. Belge, 1953, **18**, № 9, 905—911 (франц.)

Описаны селиконы (циклич. и линейные), целлюлоза и ее производные (регенерированная целлюлоза, сложные и простые эфиры целлюлозы), их строение, краткая история, коммерч. названия и применение. См. РЖХим, 1955, 22505. Н. С.

8145. Пластмассы. Уитфилд (Some chemical aspects of plastics. Whitfield F. N.), Austral. Plastics, 1954, **10**, № 113, 7, 9, 11, 13 (англ.)

Описаны основные типы термореактивных пластмасс (фенолформальдегидные, аминоформальдегидные, полиэфирные, кремнийоргапич., эпоксидные и фенолфурфурольные), сырье для них, их свойства и важнейшие области применения. И. Р.

8146. Теплоустойчивые материалы. Часть I. Кросс (Materials for high temperature service. Part I. Cross Howard C.), Industr. Heat., 1953, **20**, № 8, 1492, 1494, 1496, 1620 (англ.)

Дан обзор теплостойких пластмасс, применяемых в самолетостроении в виде конструкционных материалов, связующих в-в, электроизолирующих материалов, прокладок и уплотнителей. М. Ф.

8147. Применение пластмассы для изготовления деталей электрических машин. Исоно, Мацуи (電力用機器．磯野蕃，松井千里），プラスチックス，Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 1, 8—16 (япон.)

Описано применение фенольных, аминных, кремнийоргапич., полиэфирных, фурановых, тетрагидрофурановых, анилиновых и поливинилхлоридных смол, а также полиэфиров, полистирола, эфиров метакриловой к-ты, полиэтилена и найлона для изготовления различных деталей электрич. машин, а также аппаратов. Рассмотрено применение этих смол и полиэфиров с различными органич. и неорганич. наполнителями. Приведены подробные физ. данные изделий из вышеуказанных смол. В. И.

8148. Применение пластмасс в радиотехнике. Хаттори, Коянаги （無線通信機械．服部季夫，小柳進一），プラスチックス，Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955 **6**, № 1, 41—47 (япон.)

Описано применение фенольных смол, стеклопластиков, полиэфирных, кремнийорганических смол, найлона для изготовления деталей, используемых в радиотехнике. Приведены физ. данные их, на основе которых указано, какие детали целесообразно изготовлять из перечисленных пластиков. В. И.

8149. Применение пластмасс в радиотелевидении. Макино, Ямада（ラジオ．テレビ．牧野雄一，山田淳），プラスチックス，Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 1, 61—66 (япон.)

Рассмотрено применение фенолформальдегидных, карбамидных, анилиновых, фурфурольных и полиэфирных смол для изготовления различных деталей, применяемых в радиотелевизионной аппаратуре. Приведены физ. свойства их и в общих чертах показано, какие детали радиотелевизионной аппаратуры целесообразно изготовлять из этих смол. В. И.

8150. Применение пластмасс в производстве магнитофонов. Тодзава（録音機録音テープ．戸澤奎三郎），プラスチックス，Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 1, 81—85 (япон.)

8151. Пластмассы в антикварных изделиях. Оримя（正倉院とプラスチックス．折美傳），プラスチックス，Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 2, 30—34 (япон.)

8152. Предметы домашнего обихода из пластмасс. Акаси（すまいの中のプラスチックス．明石一男），プラスチックス，Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 3, 52—55 (япон.)

8153. Фурфурол как сырье для искусственных смол. Рейнек (Le furfural constituant de résines. Reineck Ed. A.), Ind. plast. mod., 1953, **5**, № 10, 9—11 (франц.)

Описано применение фурфурола в произ-ве искусств. смол, используемых при изготовлении слоистых пластиков, пресспорошков, тормозных колодок, пропитки угольных обкладок хим. аппаратуры, покрытий взлетных дорожек на аэродромах и т. д. И. Р.

8154. Прибор для определения внутренних напряжений в изделиях из пластических масс в процессе их производства. Рёпер (Gerät zur betrieblichen Messung innerer Spannungen. Roeper E.), Kunststoffe, 1955, **45**, № 2, 82, 84 (нем.)

Для технич. контроля качества изделий из пластич. масс применяется прибор с полем зрения диам. 110 *мм* для определения на основе поляризации света наличия внутренних напряжений, величины напряжений сдвига с точностью ± 10% и направления растягивающих и сжимающих напряжений. Е. Х.

8155. Исследование полимеров. Гудман (Polymer research. Goodman I.), Research, 1953, **6**, № 11, 428—433 (англ.)

Обзор некоторых данных о продукции высокополимерных материалов (смол, пластмасс, эластомеров, волокон) в Германии, США и Великобритании. Рассмотрены основные вопросы строения полимеров, зависимость свойств сополимеров от природы исходных мономеров и соотношения между ними, вопросы строения сополимеров с поперечными связями между цепями, явления структурного изоморфизма полимерных соединений, пути дельнейшего развития с интеза высокополимеров. Библ. 13 назв. С. Ш.

8156. Полиэтилен. Рейн (Polyäthylen. Raine Henry Coverdale), Kunststoffe, 1953, **43**, № 12, 503—508 (нем.)

Обзор основных свойств и областей применения полиэтилена (I). Приведена таблица, показывающая зависимость некоторых механич. свойств I от мол. веса. Установлено, что I имеет боковые цепи (на 1000 метиленовых групп около 40 разветвлений), благодаря чему менее кристалличен, менее тверд, более эластичен и более текуч, чем линейный полиметилен, полученный разложением диазометана. I перерабатывается литьем

под давлением, шприцеванием, простым литьем, выдуванием, пульверизацией и отливкой из р-ров. Хлорированный и хлорсульфонированный I пока не производятся в производственном масштабе, но представляют значительный технич. интерес. Е. Х.

8157. Полиэтилен для крупных сварных деталей. Ньюман (Polyethylene's potential in... large plastic structures. Neuman A. J.), Prod. Engng, 1954, **25**, № 4, 146—149 (англ.)

Приведены таблицы механич. свойств и хим. стойкости полиэтилена к реагентам с различной конц-ией и при 20—60°, перечислены методы его переработки в изделия и даны несколько подробнее данные о технологии сварки между собой листового полиэтилена для изготовления крупных деталей (воздуховоды, фасонные детали). Е. Х.

8158. Полиэтиленовые трубы для катков. Тейлор (Polyethylene for skating rinks. Taylor D. M.), Canad. Plastics, 1953, Nov — Dec., 51—54 (англ.)

Описано применение полиэтиленовых труб диам. 25,4 *мм* с толщиной стенок 2,54 *мм* для замораживания ледяной площадки 58 *м* × 24 *м* катка, где всего было уложено 14 000 *м* труб. Мол. вес полиэтилена при этом должен быть не менее 20 000, для того чтобы трубы при небольшой толщине стенок (для улучшения коэфф. теплопередачи) были достаточно прочны. Е. Х.

8159. Винилин. Расидеску (Vinilin romînesc. Rasidescu Stefan), Ştiinta şi tehnica, 1954, Ser 2a, **6**, № 7, 29 (рум.)

Популярно описан реализованный в Румынии метод синтеза винилхлорида из ацетилена (получаемого из метана), подимеризация его в поливинилхлорид (названный в Румынии винилин) и изготовление на его основе различных видов пластмасс. Л. П.

8160. О фторсодержащих смолах. Фупасака, Андо (弗素樹脂概說. 舟阪 渡, 安藤貞一), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, **6**, № 5, 213—218 (япон.) Н. Л.

Обзор. Библ. 54 назв.

8161. Синтетические смолы из эпихлоргидрина. Олехова (Syntetyczne żywice z epichlorohydryny. Olechowa W.), Przem. Chem., 1954, **10**, № 12, 603—607 (польск.; резюме русс., англ.)

Рассмотрено хим. строение эпоксидных смол (I) и р-ции, на которых основано их получение. Приведены зависимости т-р размягчения и мол. веса от соотношения дихлоргидрина и дифенилолпропана. Описаны способы отверждения клеевых швов и пленок I при применении в лаках, клеях и покрытиях. По данным Польского ин-та пластмасс наилучшие результаты по горячей склейке (180°) дают образцы I с т. размягч. ~60°, очищенные экстракцией ацетоном, при добавке 4% дицианадиамида в качестве отвердителя (прочность на срез у дюралевых образцов 395 $кГ/см^2$, у стальных образцов — 270 $кГ/см^2$) и несколько хуже с 10% меламина (350 и 210 $кГ/см^2$ соответственно); при горячей склейке р-ром I в дибутилфталате [(20% от I), т-ра отверждения 100°] прочность на срез с 4% дицианадиамида 208 и 305 $кГ/см^2$, с 10% меламина 137 и 281 $кГ/см^2$. При холодной склейке I (отвердитель 10% гексаметилендиамина) прочность на срез клеевого шва составляет 100—125 $кГ/см^2$. Л. П.

8162. Совмещенные эпоксидные смолы. Чарлтон (Alloying with epoxies. Charlton John), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1, 155—157, 160—161, 240—243 (англ.)

Приведена характеристика продуктов совмещения эпоксидных смол с эфирами жирных к-т, стиролом, мочевинными меламиновыми, фенольными, фурило-выми, полиэфирными, полиамидными смолами, тиоколом, асфальтом. Библ. 125 назв. Л. П.

8163. Отверждение фенолформальдегидных смол. Определение степени их отверждения по распространению ультразвука. Софер, Дитц, Хаузер (Cure of phenol-formaldehyde resin. Progress determined by ultrasonic wave propagation. Sofer G. A., Dietz A. G. H., Hauser E. A.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 12, 2743—2748 (англ.)

Ранее проведенными исследованиями полиэфирных, резорцинформальдегидных смол и трехмерного полиметилметакрилата была установлена строгая зависимость скорости распространения и затухания продольных ультразвуковых волн от длительности, а следовательно, и степени отверждения. В этой работе приводятся данные о распространении этого метода на фенолформальдегидные смолы для определения степени их отверждения на протяжении цикла выдержки в пресс-форме. Приведена схема испытательной установки, описано устройство пресс-формы, в которой производилась выдержка, и дан ряд кривых, характеризующих скорость распространения ультразвука и его затухания в зависимости от длительности выдержки при разных т-рах. Все кривые указывают на переход затухания через резко выраженный максимум, имеющий место обычно вскоре после начала выдержки, и на постоянное возрастание скорости распространения ультразвука с переходом на асимптоту по мере увеличения жесткости полимера при прогрессирующем отверждении. Испытания показывают, что указанный метод может быть практически использован для определения степени отверждения термореактивных смол. Е. Х.

8164. Аминопласты. Ходсон, Вейл (Aminoplastics — recent trends, with special reference to their application to paper. Hudson F. L., Vale C. P.), Trans. Plast. Inst., 1953, **21**, № 46, 5—26 (англ.)

Обзор произ-ва аминопластов за последние годы, сравнительный анализ их качеств и областей применения. Библ. 70 назв. Е. С

8165. Вопросы окрашивания пластмасс. Ингл (The problems of color in plastics. Ingle George W.), Mod. Plast., 1954, **31**, № 11, 70, 71, 166, 168 (англ.)

Рассмотрены вопросы подбора окрасок и красителей для пластмасс, а также сделан обзор методов окрашивания пластмасс. Л. П.

8166. Слоистые пластики, получаемые при низком давлении: физические свойства, конструктивные соображения, способы формования; асбопластики и стеклопластики. Вуд (Low-pressure laminates. Physical properties· design considerations: moulding methods: resin-impregnated asbestos-fibre and glass-fibre materials. Wood Richard), Automob. Engr, 1953, **43**, № 574, 541—549 (англ.)

Приведены сравнительные данные физ.-мех. показателей для асбопластика, авиационной фанеры, стеклопластика на основе полиэфирной смолы, слоистого фенопласта на крафт-бумаге, дюралюминия и мягкой стали. Подробно описаны условия формования и отверждения асбофенольных пластиков, а также различные типы форм для изготовления фасонных деталей. Процесс отверждения асбопластиков продолжается обычно ~6 час. и проводится в 3 стадии: в первой стадии отверждения т-ра повышается до 160° со скоростью 70° в 1 час; во второй стадии т-ра выдерживается ~1 час, после чего она медленно снижается до комнатной т-ры. Разрабатывается ускоренный метод отверждения асбофенольных пластиков путем применения переменного тока. Для стеклопластиков применяются стеклянные ткани трех видов переплетения: гарнитур-

ные, сатиновые и однонаправленные; стекломаты для армирования применяются из неориентированного и ориентированного волокна. Для придания огнестойкости стеклопластикам в смолу вводится спец. смесь, содержащая 15% окиси сурьмы. Приведены конструктивные соображения, основанные на практике изготовления отдельных частей кузова автомашины из стеклопластика, а также способы получения деталей с двойными стенками с применением полиэфирной пеносмолы с об. весом 24—480 *кг/м*³. Отдельные небольшие детали формуются после предварительного таблетирования. С. И.

8167. Конструкционные пластмассы. Бротерус (Rakennemuovit. Brotherus Johannes), Tekn. aikakauslehti, 1953, **43**, № 20, 417—423, 436 (фин.; резюме англ.)

Описано изготовление, свойства и применение стекло- и асбопластиков в самолето-, корабле- и автомобилестроении. М. Т.

8168. Катионообменные и электронообменные смолы. Тростянская Е. Б., Лосев И. П., Тевлина А. С., Успехи химии, 1955, **24**, № 1, 69—92

Обзор литературы по теории ионообменных процессов, изготовлению и свойствам катионообменных и электронообменных смол. Библ. 146 назв. С. Ш.

8169 П. Коллоидные водные дисперсии полимеров (Aqueous colloidal dispersions of polymers ([E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Австрал. пат. 154715, 28.01.54

Коллоидную водн. дисперсию полимера этиленового соединения получают полимеризацией мономера в водн. среде в присутствии водорастворимого инициатора полимеризации и (в качестве диссоциирующего эмульгатора) соединения с ионной гидрофильной частью и с гидрофобной частью; последняя является фторалкильной группой, содержащей не менее 6 алифатич. атомов С; все они или за исключением одного и другого, ближайшего к гидрофильной группе, связаны не менее чем с 2 атомами F, атом же С на конце гидрофобной группы связан с атомом Н или F. М. Л.

8170 П. Полимеризация олефинов с помощью молибденовых катализаторов. Питерс (Polymerization of conditioned olefin charging stocks with molybdenum catalysts. Peters Edwin F.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2692259, 19.10.54

Способ получения твердого полимера из газообразного моноолефина отличается тем, что олефин, содержащий 1 ч. O_2 на 1000 ч. мономера и 0,5 вес. % воды, полимеризуется в присутствии активированного катализатора, содержащего перед активацией не менее 1% кислородного соединения 6-валентного Mo и γ-окиси алюминия (или окиси титана или циркония). Катализатор активируется путем частичного восстановления окиси Mo обработкой восстановительным газом при т-ре не ниже 300°. Л. П.

8171 П. Полимеризация этилена. Шмерлинг (Polymerization of ethylene. Schmerling Louis) [Universal Oil Products Co.]. Канад. пат. 493054, 19.05.53

Процесс полимеризации этилена осуществляется под действием инициатора — органич. перекиси (напр, *трет*-бутилпербензоата) при дав-. свыше 15 *ат* и т-рах от т-ры разложения инициатора до т-ры на 150° выше т-ры разложения в присутствии насыщ. углеводородного разбавителя, содержащего не менее 3 атомов С, и металла: Zn, Cd, Hg или Mg. Инициатор образуется также при окислении части разбавителя. Б. К.

8172 П. Полимеризация олефинов в присутствии окиси молибдена и окисей металлов IV группы. Робак, Злец (Olefin polymerization with molybdena-group 4a catalysts. Roebuck Alan K., Zletz Alex) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2692258, 19.10.54

Твердый полимер получают полимеризацией этилена при 75—325° с катализатором, содержащим не менее 1 вес.% окиси 6-валентного Mo и окиси металла IV группы (напр., окиси титана или циркония). Катализатор активируется частичным восстановлением окиси Mo в присутствии указанных окисей металлов восстанавливающим газом при т-ре выше 300°. Ю. В.

8173 П. Полимеризация изоолефинов в среде циклопарафинов. Линск (Polymerization of iso-olefins in cycloparaffin diluents. Linsk Jack) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2681903, 22.06.54

Изоолефины полимеризуются при т-ре от 0° до —150° при действии катализатора, состоящего из $AlCl_3$ и ацетона, взятых в мол. отношении соответственно не менее 1 к 1,3. Р-ция проводится в присутствии инертного разбавителя, представляющего собой циклопарафин, не содержащий атомов Н, связанных с третичным атомом С. А. Ж.

8174 П. Полиалкилидены и их производство. Баклн, Рей (Polyalkylidenes and their manufacture. Buckley G. D., Ray N. H.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 701203, 23.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 3, 280 (англ.)]

Стеклообразные полимеры (—CHR)$_n$, где R — алкил, а $n > 10$ (напр., 50—10 000), а также стеклообразные или жидкие сополимеры, пригодные для электрич. изоляции и для изготовления формованных изделий, получаются из 1-диазоалифатич. соединений, содержащих 2—3 атома С, в эфирном р-ре в присутствии безводн. $CuSO_4$, бронзы или медного порошка. Свежеприготовленный медный порошок добавляется к р-ру 6 ч. диазоэтана в 994 ч. эфира при 20°, затем после 24 час. р-р фильтруется и выпаривается. Образовавшийся стеклообразный продукт имеет мол. в. 5000, т. размягч. 96° и $n = 1{,}495$ А. Д.

8175 П. Суспензионная полимеризация. Хейуорд, Элли (Suspension polymerization process. Haward Robert N., Elly Joyce) [Styrene Products Ltd]. Пат. США 2668806, 9.02.54

Полимеризация стирола в водн. суспензии проводится в присутствии стабилизатора — тонкой дисперсии нейтр. оксалата Ca. Ю. В.

8176 П. Меркаптаны как модификаторы в процессе полимеризации диолефинов. Смит, Карр (Mercaptan modifiers in diolefin polymerizations. Smith George E. P., Carr Edward L.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад пат. 492617, 5.05.53

Процесс произ-ва синтетич. эластомеров отличается тем, что полимеризация диолефинов с конъюгированными связями проводится в водн. эмульсии в присутствии меркаптана (I), полученного из хлорированных керосинов, имеющих 10—12 атомов С в молекуле или в присутствии вторичного I (или смеси первичных и вторичных I), содержащего 8—16 атомов С. Патентуется также процесс полимеризации 1,3-бутадиена в присутствии I и акрилонитрила. А. Ф.

8177 П. Производство полимерных перфторхлоролефинов. Миллер (Manufacture of polyperfluorochlorooiefins. Miller W. T.) [Kellogg Co., M. W.]. Англ. пат. 694164, 15.07.53 [Rubber Abstrs, 1953, **31**, № 10, 420—421 (англ.)]

Соединения, содержащие 1 атом Cl, такие, как трифторхлорэтилен, полимеризуются в присутствии перекисей пергалоидированных к-т (напр., перекиси трихлорацетила или трифторацетила) при т-ре от —20 до +25° (желательно —16°) не более чем за 7 дней, образуя твердый, но нехрупкий полимер с т-рой размягчения выше 150°. Кол-во перекиси, растворенной в трихлорфторметане, равняется 0,01—0,15 % от веса

мономера. Патентуется также способ превращения трихлортрифторэтана в хлортрифторэтилен и непрерывный процесс его полимеризации. Б. К.

8178 П. Способ полимеризации мономерного, способного полимеризоваться вещества в неэмульгированных водных суспензиях. Шик (Verfahren zum Polymerisieren einer monomeren polymerisierbaren Substanz in nicht emulgierter wässeriger Suspension. Schick John Leo) [Dow Chemical Co.]. Пат. ГФР 885007, 30.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 208 (нем.)]

Патентуется способ полимеризации в неэмульгированной воде, суспензии, напр. винилхлорида, винилиденхлорида, акрилонитрила или их смесей в присутствии инициатора (перекись 2,4-дихлорбензоила или лауроила) и метилоксипропилцеллюлозы, содержащей метоксильные группы в кол-ве 2,5—30% и оксипропильные 0,05—0,2% на каждую C_6-единицу. При этом не образуется комков и хлопьев из полимеризованных частиц. С. Ш.

8179 П. Производство поливинилхлорида. Дайр, Гибсон (Production of vinyl chloride polymers. Dyer B. S., Gibson A. A.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 699016, 28.10.53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 2, 61 (англ.)]

Способ произ-ва полимеров и сополимеров винилхлорида с использованием воды, содержащей растворимый инициатор полимеризации (персульфат аммония), при котором эмульгатор добавляется к полимеризационной смеси после начала полимеризации, но раньше, чем полимер начнет коагулировать. Н. А.

8180 П. Получение винильных полимеров в виде гранул (Manufacture of granular vinyl polymers) [Farbwerke Hoechst. A.-G., vorm. Meister, Lucius und Brüning]. Англ. пат. 723256, 2.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 5, 199 (англ.)]

Полимеризация винилхлорида осуществляется в отсутствие эмульгатора в среде, которая состоит из воды и смешивающегося с водой органич. р-рителя. Особенность процесса состоит в том, что дисперсионная среда при т-ре полимеризации расслаивается на две жидкие фазы. А. Ж.

8181 П. Способ получения поливинилхлорида (Process for the production of vinyl chloride polymers) [Solvic Soc. Anon.]. Англ. пат. 724558, 23.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 6, 247—248 (англ.)]

Способ эмульсионной полимеризации винилхлорида или сополимеризации его с другими соединениями, содержащими группу $CH_2 = C <$ отличается тем, что эмульгирующий агент, который представляет собой соль водорастворимого основания и органич. к-ты, содержащей не менее 8 атомов С, образуется (хотя бы частично) непосредственно в процессе полимеризации введением в реакционную среду соответствующей к-ты и основания. Напр., латекс поливинилхлорида, изготовленный в присутствии образовавшейся в процесс полимеризации соли пальмитиновой к-ты диэтиламина, обладает большей устойчивостью в сравнении с латексом, полученным с использованием в качестве эмульгатора готовой соли. Полимеры, полученные по этому способу, обладают также лучшей светостойкостью и прозрачностью. А. Ж.

8182 П. Теплоустойчивые полимеры. Сога (Polymer of good heat stability. Soga Yasuhisa) [East Asia Synthetic Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 4636, 16.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 11112 (англ.)]

Смесь $CH_2 = CCl_2$ 80 ч., $CH_2 = CHCl$ 20 ч., $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,5 ч., додецилсульфата 2 ч., воды 400 ч. и $(CN — NH_2)_2$ 1 ч. перемешивают 2 часа при 45° в атмосфере инертного газа. Образовавшуюся эмульсию высаливают 2%-ным $CaCl_2$., фильтруют и высушивают. Из полимера, получаемого в кол-ве 90 ч., прессуют при 150° в течение 5 мин. прозрачную пленку. Б. К.

8183 П. Способ сополимеризации винилиденхлорида и винилхлорида (Method of copolymerizing vinylidene chloride and vinyl chloride) [Dow Chemical Co.], Англ. пат. 692378, 3.06.53 [Plastics, 1953, 18, № 195, 365 (англ.)]

Полимеризацию проводят в 2 стадии: предварительная полимеризация с введением всего кол-ва винилхлорида и окончательная полимеризация с введением большого кол-ва мономера винилиденхлорида. Ю. В.

8184 П. Производство водной дисперсии сополимера винилиденхлорида и влагостойкого оберточного листового материала на его основе. Берри, Осуин, Бойд (Production of aqueous dispersions of vinylidene chloride copolymers and of moisture-proof sheet wrapping material produced therefrom. Berry W., Oswin C. R., Boyd J.) [British Cellophane, Ltd]. Англ. пат. 693496, 1.07.53 [Rubber Abstrs, 1953, 31, № 10, 420 (англ.)]

Мономер винилиденхлорида (не менее 80%) и сополимеризуемое соединение эмульгируются в водн. среде с эмульгатором (Na-солью *н*-октадецилсульфокислоты), который промотирует процесс полимеризации и образует нестойкую дисперсию сополимера. Перед окончанием полимеризации добавляется эмульгатор (Na-соль додецилбензосульфокислоты), который замедляет полимеризацию и образует стойкую дисперсию сополимера. Патентуется способ произ-ва пленок из сополимера и листового оберточного материала осаждением сополимера на подложке (регенерированной целлюлозе). Б. К.

8185 П. Способ переработки высокомолекулярного поливинилхлорида. Кальтейс, Махемер, Швайгер (Verfahren zur Verarbeitung höhstmolekularer Polyvinylchloride. Kalteis Josef, Machemer Hans, Schwaiger Wilhelm) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ГФР 887266, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 11, 2510 (нем.)]

Патентуется способ переработки высокомолекулярного поливинилхлорида с эфирами фосфорной к-ты при повышенных т-рах, отличающийся тем, что в качестве пластификаторов применяются три-(2-этил-*н*-бутил)-фосфат или три-(2-этил-*н*-гексил)-фосфат или их продукты хлорирования. Н. А.

8186 П. Поливинилхлорид, пластифицированный эфиром 3,5,5-триметилгексанола-1 и многоосновной кислоты. Биарс (Vinyl chloride polymer plasticized with 3,5,5-trimethyl-1-hexanolpolybasic acid ester. Beears Warren L.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2650908, 1.09.53

См. РЖХим. 1955, 47622

8187 П. Стабилизированные и пластифицированные полихлоруглеводороды. Хантер (Stabilisierte und weichgemachte hochpolymere Chlorkohlenwasserstoffe. Hunter Melvin Jasper) [Dow Corning Corp.]. Пат. ГФР 883647, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 10, 2283 (нем.)]

Патентуются стабилизированные полихлоруглеводороды, (напр., поливинилхлорид, поливинилиденхлорид или полихлоропрен), содержащие 0,5—15% кремнийоргани. соединений ф-лы $R[—O—Si(C_6H_5)(CH_3)—]_nOR$, где R — третичный бутил или третичный амил, а $n = 1—5$. Кремнийоргани. пластификатор получают растворением фенилметилдихлорсилана в пиридине с последующей обработкой третичным бутиловым спиртом. М. Л.

8188 П. Производство пленок и листов на основе поливинилхлорида (Production of laminated films and sheets of vinyl choride polymers) [Badische Ani-

li-und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 710009, 2.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 9, 410 (англ.)]

Пленки или листы для магнитограмм слегка склеваются с помощью клея при слабом нагреве и (или) давлении и затем прочно соединяются при незначительном растяжении и т-ре, при которой полимер несколько размягчается в момент продвижения в свободно подвешенном состоянии через нагретую камеру рядом с излучающей тепло поверхностью или при движении вокруг нагретого вращающегося цилиндра в течение времени, обеспечивающего отсутствие слипания. Не менее чем одна из пленок может содержать тонкораздробленные намагничивающ. частицы. Б. К.

8189 П. Материалы с покрытием. Нобл (Coated sheet material. Noble P. G.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 717602, 27.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 2, 67 (англ.)]

Для увеличения сопротивления раздиранию тканей с трикотажной основой и эластичным покрытием основа усиливается нитями повышенной прочности. Напр., вискозный трикотажный материал может быть усилен путем замены до 10% нитей основы нитями из найлона или терилена. Эластичность такого материала не слишком высока по сравнению с эластичностью покрытия. В качестве покрытия используется главным образом поливинилхлорид, но возможно применение нитроцеллюлозных или резиновых покрытий. Ю. Д.

8190 П. Покрытие трикотажного материала под растяжением. Клейтон (Stretchy coated knitted fabrics and method of making same. Clayton T. A.) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 718406, 10.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 2, 67 (англ.)]

Трикотажный материал с плотностью 14 нитей на 1 *см* и высоким коэфф. прочности при растяжении во время обработки, подвергающийся большому натяжению при пошиве, покрывают намазкой на каландре поливинилхлоридной смолой. Материал перед каландрированием нагревают несколько выше 250°. Материал с пленкой толщиной 0,13—0,75 *мм* требует для 5% удлинения усилие $>1{,}78$ *кг/см* и для 10% удлинения $< 6{,}35$ *кг/см*. Смола покрывает материал, не заполняя промежутков в переплетении. Ю. В.

8191 П. Электроизоляционные композиции с хлорированным полиэтиленом (Chlorinated polyethylene electrical insulating compositions. Fletcher David A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 499164, 12.01.54

Композиции содержат твердый хлорированный полимер этилена, с содержанием хлора 20—35 вес.%, и газовую сажу в кол-ве 65—100 вес. ч. на 100 вес. ч. хлорированного полимера этилена. Различие в составах композиций заключается в размерах частиц применяемой газовой сажи (размеры колеблются в пределах 50—300 *мμ*). М. В.

8192 П. Гальванические элементы с изоляционной оболочкой (Piles à gaîne isolante) [Soc. des Piles Wonder]. Франц. пат. 1030035, 9.06. 53 [Chem. Zbl., 1954, 125, №45, 10316 (нем.)]

Образующие батарею отдельные элементы, покрытые полистиролом или полиэтиленом, помещаются в оболочку из поливинилхлорида, размягченную трихлорэтиленом; после испарения трихлорэтилена оболочка, сжимаясь, плотно охватывает отдельные элементы, причем между краями элементов образуются кольцевидные полости, в которые может перелпваться электролит при расширении. И. Р.

8193 П. Композиция для настила полов. Шеллер (Composition floorings. Scheller P.) [Raven and Co., Ltd]. Англ. пат. 714768, 1.09.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 12, 536 (англ.)]

Водная эмульсия поливинилацетата или поливинилхлорида смешивается с наполнителем (размолотым гранитом, пробкой или минер. наполнителем) и пигментом. Размеры частиц наполнителя уменьшаются в каждом последующем слое, который наносится после высыхания предыдущего. Б. К.

8194 П. Производство композиций для полов (Manufacture of flooring compositions) [Farbwerke Hoechst A.-G., vorm. Meister, Lucius und Brüning]. Англ. пат. 716805, 13.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 1, 13 (англ.)]

Быстро высыхающая композиция для пола с высокой твердостью получается при смешении 200 ч. 50%-ной водн. дисперсии поливинилацетата с 750 ч. крупнозернистого угля или торфяной золы (размер частиц 7 *мм*), 30 ч. красной окиси железа и 150 ч. воды. Б. К.

8195 П. Уплотняющие колпачки и способ их изготовления. Нагель (Schrumpfkapseln und Verfahren zu ihrer Herstellung. Nagel Kurt). Пат. ГФР 869696, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 13, 2925 (нем.)]

Металлические формы погружаются в смесь поливинилхлорида, пластификатора (эфир пентаэритрита и жирных к-т с 7—11 атомами С в молекуле), наполнителя и красителя. В случае необходимости для разбавления применяется изолауриловый спирт, изооктиловый спирт и циклогексанон или декагидронафталин. Форма с нанесенным слоем нагревается до 150—200°, охлаждается, и колпачок выпадает из формы. При использовании колпачков для их набухания применяют метилацетат или смеси этилацетата (метиленхлорида) с низшими спиртами. Н. А.

8196 П. Мячи для игр. Уорр (Balls for use in playing games. Warr J. H.). Англ. пат. 703675, 10.02.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 5, 208 (англ.)]

Сравнительно толстые оболочки крокетных или хоккейных мячей прессуются из пасты поливинилхлорида, наполненной, если требуется, определенным кол-вом (7 вес.%) тонкого волокна. Е. М.

8197 П. Улучшенный процесс каталитического ускорения полимеризации (Perfectionnements aux procédés permettant d'accélérer la polymérisation catalytiquement) [Chemische Fabrik Schönenwerd H. Erzinger A.-G.]. Франц. пат. 1062803, 27.04.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 4, 724 (франц.)]

К р-ру полиметилметакрилата в мономере добавляют в мелкодисперсном состоянии малые кол-ва окисей, гидроокисей или слабоокрашенных солей слабых к-т и редкоземельных металлов, висмута или металла группы железа. Ю. В.

8198 П. Получение смоляных эмульсий. Штаудингер, Клевердон (Manufacture of resin emulsion. Staudinger Johann J. P., Cleverdon Desmond) [The Distiller Co., Ltd.]. Канад. пат. 498407, 15.12.53

Эмульсии полимеров получают диспергированием и полимеризацией винилового эфира алифатич. к-ты или эфира насыщ. алифатич. одноатомного спирта и акриловой к-ты (напр., метилакрилата) в водн. среде, содержащей стабилизатор — спирт жирного ряда, имеющий 10—20 атомов С (напр., стериловый спирт), эмульгатор — соли щел. металлов, NH_4, алкиламина или алкоксиамина и сульфированных спиртов жирного ряда, имеющих 10—20 атомов С (напр., лаурилсульфат аммония), и в-во, уменьшающее поверхностное натяжение — соль щел. металла или NH_4 и диалкиловых эфиров сульфоянтарной к-ты (напр. диоктилсульфосукцинат Na). Отношение кол-ва стабилизатора к эмульгатору составляет от 9 : 1 до 1 : 1 и отношение суммы кол-в стабилизатора и эмульгатора к кол-ву в-ва, уменьшающего поверхностное натяжение,— от 24 : 1 до 1,78 : 1. Общая конц-ия стабилизатора, эмульгатора и в-ва, уменьшающего поверхностное натяжение, составляет 0,5—2,5% от веса мономера. Ю. В.

XUM

8199 П. Омыление сложных поливиниловых эфиров. Бергмейстер, Грубер, Хекмайер (Process for the saponification of polyvinyl esters. Bergmeister Eduard, Gruber Wolfgang, Heckmaier Joseph), [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. США 2668810, 9.02.54

Поливиниловые сложные эфиры омыляют в тонкой водн. дисперсии нагреванием в присутствии HCl или H_2SO_4 и 0,1—5% хлорной к-ты или ее водорастворимой нейтр. соли. Ю. В.

8200 П. Способ получения пористых материалов для фильтров и диафрагм (Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper für Filterzwecke und für Diaphragmen) [Pfälzische Chamotte- und Tonwerke (Schiffer und Kircher) A.-G.]. Пат. ГФР 910288, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10552 (нем.)]

Способ получения пористых материалов для фильтров и диафрагм из полимеров на основе эфиров α-метакриловой к-ты и алифатич. спиртов, в основном CH_3OH, отличается тем, что зерна полимера нагреваются (напр., при 70—120°) для формования или спрессовываются в форме при малом давлении и поверхностном нагреве. Б. К.

8201 П. Формование пульпы и пропитка материала. Пализ, Янг (Molding pulp and impregnating the product. Palese Richard A. M., Young Serenus H. A.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2681599, 22.06.54

Способ формования пульпы состоит в изготовлении массы из целлюлозных волокон, прибавлении к ней 1—4% от веса сухой целлюлозы кислой колл. меламин-формальдегидной смолы, укладке и формовании заготовки из массы, сушке заготовки, пропитке ее р-ром полимеризующейся смеси ненасыщ. полиэфирных смол и полимеризующегося мономерного р-рителя (стирола, диаллилфталата), покрытии поверхности пропитанной заготовки дисперсией желатинированной полиэфирной смолы, удалении из покрытия летучих в-в и отверждении связующего и покрытия при нагревании. Б. К.

8202 П. Способ получения высокомолекулярных продуктов. Лизер (Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen. Lieser Theodor) [Röhm und Haas G. m. b. H.]. Пат. ГФР 888769, 3.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 209 (нем.)]

Способ получения высокомолекулярных продуктов состоит в полимеризации изоцианатов акриловой кислоты или ее гомологов, или продуктов взаимодействия подобных изоцианатов с соединениями, содержащими подвижные атомы H (напр., с водой, спиртами, аминами и т. п.), или производных этих соединений. Так, напр., из анилина и акрилизоцианата получают N, N′-фенилакрилмочевину, т. пл. 147°, и из анилина и метакрилизоцианата — N, N′-фенилметакрилмочевину, т. пл. 129°. Аналогично получаются этандиакроилдиуретан, т. пл. 168°, бензилакрилуретан, т. пл. 115° и бензил-α-хлоракрилуретан, т. пл. 115°. Продукты полимеризации этих соединений тверды и нерастворимы в обычных р-рителях. И. Р.

8203 П. Формованные изделия из полимеров и сополимеров акрилонитрила и способ их изготовления. Мосс (Shaped articles from polymers and copolymers of acrylonitrile, and process of producing same. Mosse Pierre) [Societe Rhodiaceta]. Пат. США 2671089, 2.03.54

Пластическая композиция состоит из полиакрилонитрила, содержащего в молекуле по крайней мере 85% связанного акрилонитрила, диметилформамида в кол-ве, достаточном для растворения полимера, и циклогексанона, взятого в кол-ве по крайней мере 5% от веса полимера, не менее 2% от веса диметилформамида и не более 200% от веса полимера. Ю. В.

8204 П. Способ получения продуктов конденсации из ароматических винильных соединений и ароматических оксисоединений или их алкиловых эфиров. Бёхер, Мейс (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus aromatischen Vinylverbindungen und aromatischen Oxyverbindungen bzw. deren Alkyläthern. Böcher August Ludwig, Meis Helmut)[Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Пат. ГФР 878717, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 33, 7526 (нем.)]

Метод непрерывной полимеризации смеси паров ароматич. винилового соединения и ароматич. оксисоединения заключается в пропускании смеси реагентов при повышенной т-ре над твердым катализатором, напр. таблетками, отформованными из отбельной земли или активированного угля, пропитанного H_3PO_4. Смесь 290 ч. фенола и 314 ч. стирола пропускают со скоростью 150 *см*³/*час* через каталитич. камеру объемом 60 *см*³, заполненную катализатором. При перегонке полученного продукта при 163—257°/14 *мм* выделяют 483 ч. масла, растворимого в водн. NaOH, и 27,5 ч. смолистого остатка. Аналогично используется смесь стирола и анизола или *о*-крезола. И.Р.

8205 П. Сополимеры стирола. Морнер (Styrene copolymers. Morner Richard R.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2667467, 26.01.54

Патентуется сополимер из 50—99 вес.% стирола и 1—50 вес.% 4-ацетил-α-метилстирола. Ю. В.

8206 П. Сополимеры диаллилфталата и аллилвинилфталата. Эванс, Эйделсон, Уайтхилл (Copolymers of diallyl phthalate with allyl vinyl phthalate. Evans Theodore W., Adelson David E., Whitehill Lynwood N.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 500072, 16.02.54

Твердый, прочный, неплавкий сополимер получается нагреванием 5—95% (напр., 10%) аллилвинилфталата и соответственно 5—95% (напр., 90%) диаллилфталата в присутствии 1—5% инициатора (напр., в присутствии 2% перекиси бензоила) при 60—180° (напр., при 65°) в течение 144 час. Ю. В.

8207 П. Обработка сополимеров β-метилен-β-пропиолактонов. Грей, Тиобалд (Treatment of beta-methylene-beta-propiolactone copolymers. Gray Hugh William, Theobald Clement Walter) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2653146, 22.09.53

Способ обработки сополимера β-метилен-β-пропиолактона и в-ва, содержащего этиленовую связь, отличается тем, что сополимер реагирует при 20—175° с соединением, имеющим активные атомы H, определяемые по методу Чугаева-Церевитинова, напр., с NH_3, аминами или гидразином, взятым в кол-ве не менее 0,01 моля на 1 моль связанного лактона. Р-ция продолжается до тех пор, пока не распадется значит. кол-во лактоновых циклов. В исходном сополимере не содерж. пироновых колец, и атом C лактонового цикла входит также в основную полимерную цепь. Ю. В.

8208 П. Сополимеры N-метилмалеимида. Даунинг, Друитт (Copolymers of N-methyl maleimide. Downing John, Drewitt James Gordon Napier) [British Celanese Ltd]. Пат. США 2708663, 17.05.55

Способ получения нерастворимого в ацетоне, но растворимого в нитрометане сополимера N-метилмалеимида и акрилонитрила состоит в том, что смесь, содержащая (в вес. ч.): 97 N-метилмалеимида, 53 акрилонитрила, 800 бензола и 1 перекиси бензоила, нагревается при перемешивании при 60° в течение 70 час., после чего полученный полимер промывается бензолом и высушивается. А. Ж.

8209 П. Сополимеры N-замещенных трифторацетамидов и способ их получения. Кувер, Дикка

(Copolymers of N-substituted trifluoroacetamides and method of making same. Coover Harry W., Jr, Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2706727, 19.04.55

Сополимеры, содержащие трифторацетамидную группу, получаются при сополимеризации смеси 5—50% амида ф-лы $CF_3C(=O)NHCH_2CR=CH_2$ со стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, винилхлоридом или их смесью при т-ре до 80° в присутствии перекисного инициатора. В ф-ле R — H или CH_3. А. Ж.

8210 П. Получение сополимеров (Production of copolymers) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik, A.-G.] Англ. пат. 726454, 16.03.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 5, 256 (англ.)]

Сополимеры N-винилимидазолов и алифатич. олефиновых моно- или дикарбоновых к-т, содержащих 3—4 атома С (напр., сополимер N-винилимидазола и малеиновой к-ты), обладают амфотерными свойствами и образуют натриевые соли, вязкие водн. р-ры которых используются как защитные коллоиды, диспергаторы и клеи. А. Ж.

8211 П. Способ получения смешанных полимеризатов из амида и нитрила акриловой кислоты (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten aus Acrylsäureamid mit Acrylsäurenitril) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Швейц. пат. 298897, 2.08.54 [Chimia, 1954, **8**, № 10, 243 (франц.)]

Для получения сополимера акриламида и акрилонитрила последний обрабатывают водой в присутствии H_2SO_4, смесь нейтрализуют, прибавляют эмульгатор, акрилонитрил и полимеризуют р-р в присутствии катализатора и восстановителя. О. С.

8212 П. Композиции, содержащие полиакрилонитрил и сополимеры изопропенилацетата и алкилакрилата. Колдуэлл (Mixtures comprising acrylonitrile polymers with interpolymers of isopropenyl acetate and alkyl acrylates. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2682518, 29.06.54

Композиция представляет собой смесь 60—90 вес. ч. полиакрилонитрила и 10—40 вес. ч. сополимера, содержащего 20—50 вес.% изопропенилацетата и 50—80 вес.% алкилакрилата, алкильная группа которого содержит 1—2 атома С. Патентуется также композиция, аналогичная предыдущей, но содержащая вместо полиакрилонитрила 60—90 вес. ч. сополимера, полученного из 75—95 вес.% акрилонитрила и 5—25 вес.% изопропенилацетата (или металлилового спирта). А. Ж.

8213 П. Способ получения водорастворимых, термореактивных конденсационных смол в порошкообразной форме (Verfahren zur Herstellung von harzartigen, wasserlöslichen, härtbaren Kondensationsprodukten in Pulverform) [Henkel und Cie. G. m. b. H.]. Швейц. пат. 296347, 17.04.54 [Chimia, 1954, **8**, № 10, 243 (франц.)]

Способ получения водорастворимых, термореактивных конденсационных смол в порошкообразной форме заключается в высушивании с распылением щел. р-ра продуктов конденсации фенола и альдегида, и меламина и альдегида (меламин в избытке по отношению к фенолу). Л. П.

8214 П. Производство формованных изделий из минеральных синтетических волокон. Едлička (Pièce moulée en tissu de fibres synthétiques minérales et procédé pour sa fabrication. Jedlicka H.). Франц. пат. 1064648, 17.05.54 [Verres et réfract., 1954, **8**, № 5, 265 (франц.)]

Мембраны для громкоговорителей и другие изделия изготовляются из стеклянной ткани, пропитанной тонким слоем (несколько микрон) синтетич. смолы. Нити ткани состоят из 100 элементарных волокон диам. 4—10 μ. Для пропитки стеклянной ткани применяются продукты конденсации многоядерных фенолов с эпихлоргидрином, содержащие стабильные этиленоксидные группы. Изделия на основе этих смол формуются при нагревании без давления и благодаря эластичности смолы получаются прочными и не хрупкими. С. Б.

8215 П. Жидкие конденсаты эпихлоргидрина или дихлоргидрина (Fluid condensates of epichlorhydrin or dichlorhydrin) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 154146, 3.12.53

Отверждающаяся композиция состоит из продуктов конденсации многоатомных спиртов и (или) фенолов с эпихлоргидрином или дихлоргидрином (с вязкостью не менее 100 *пуаз* при 25° и с числом эпоксигрупп ~1—2 в молекуле конденсата) и цианзамещенного углеводорода, имеющего т. пл. <10°, содержащего не менее одной нитрильной группы и взятого в таком кол-ве, чтобы вязкость композиции находилась в пределах 1—80 *пуаз* при 25°. Н. П.

8216 П. Отверждаемые композиции, содержащие глицидные эфиры (Werkwijze ter bereiding van tot onsmeltbare harsen te harden mengsels) [N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Голл. пат. 74265, 15.03.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14300—14301 (англ.)]

В качестве отвердителя продукта конденсации двухатомного фенола с эпихлоргидрином, имеющего больше одной эпоксигруппы, или смеси этого продукта не более чем с равным кол-вом продукта конденсации эпихлоргидрина с многоатомными спиртами, имеющего больше одной эпоксигруппы, применяют 7—25% $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$. К композиции можно добавить р-рители, в особенности, содержащие одну или более эпоксигрупп, напр., окись стирола, моноокись бутадиена, фенил- или аллилглицидный эфир. Композиции пригодны в качестве покрытий, а при содержании р-рителей в качестве клеев, материала для литья и формования. В. У.

8217 П. Растворы эластомеров, получаемых из полиэфиров, модифицированных дизоцианатами (Solutions of elastomers derived from di-isocyanate modified polyesters) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 722723, 26.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 204 (англ.)]

Эластомеры, получаемые из полиэфиров, модифицированных дизоцианатами, растворяются либо в процессе их получения, либо в последующей стадии в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилпропионамиде или метоксидиметилацетамиде. Для ускорения растворения к смеси можно добавлять небольшое кол-во (~0,01% от полимера) в-ва основного характера, напр. дибутиламина или гексагидродиметиланилина. А. Ж.

8218 П. Способ выделения полимеров с поперечными сшивками. Уиткофф (Isolation of cross-linked polymers. Wittcoff Harold) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 495040, 4.08.53

Способ выделения высококонденсированных полиэфироспиртов из водн. реакционной смеси, образующейся при конденсации многоатомного спирта с многофункциональным алкилирующим средством (причем многоатомный спирт и алкилирующее соединение содержат вместе не менее 5 групп, способных вступать в р-цию алкилирования), заключается в удалении воды из реакционной смеси, экстрагировании остатка низшим алифатич. спиртом (CH_3OH), упаривании экстракта, обработки остатка безводн. HCl в ацетоне для превращения спиртов и линейных полиэфироспиртов в ацетали и отделении ацеталей от высококонденсированных полиэфироспиртов. Е. К.

8219 П. Смолы, отверждающиеся на холоду. Пинтен (Kalt härtende Harze. Pinten Peter) [Dymanit-A.-G., vormals Alfred Nobel und Co.]

Пат. ГФР 897325, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2720 (нем.)]

Для получения смол, отверждающихся на холоду, продукты конденсации фенолов и альдегидов в щел. среде во второй стадии конденсируются с кетонами и соответствующими альдегидами, после чего полученные смолы сильно подкисляются. Напр., 100 ч. фенола, 250 ч. 30%-ного CH_2O и 3 ч. NaOH кипятят в течение 20 мин. и после добавления 50 ч. циклогексанона нагревают еще 60 мин. После отгонки воды под вакуумом остается жидкая смола, которая даже после сильного подкисления HCl желатинирует не сразу. Продукты используются как клеи, лаки, замазки и компаунды. Н. А.

8220 П. Способ получения продуктов конденсации. **Веглер** (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Wegler Richard) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 875723, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 3, 704 (нем.)]

Кислородсодержащие продукты конденсации получают при р-ции органич. соединений, способных реагировать с CH_2O (напр., фенолы, спирты, органич. к-ты или сульфамиды), с продуктами р-ции CH_2O и незамещ. циклич. соединений, содержащих не менее одного ароматич. ядра, или их галоидопроизводных, в присутствии кислых катализаторов. Продуктом р-ции являются реакционноспособные, светопрочные смолы. Напр., 25 ч. нафталиноформальдегидной смолы, содержащей 7,5% кислорода, нагревают при 150—200° с 15 ч. *n*-третичного бутилфенола в присутствии 0,1 ч. толуолсульфохлорида в течение 3 час. Получаемая смола имеет т. размягч. 78° и легко растворима в ароматич. углеводородах. Ю. В.

8221 П. Способ получения прозрачных фенолформальдегидных смол. (Sposób wytwarzania przeźroczystych żywic fenolowo-formaldehydowych) [Stalinovy Závody]. Польск. пат. 35450, 31.08.53

Прозрачные фенолформальдегидные смолы получаются на основе новолачной смолы, отвердителей и пластификаторов. В качестве катализатора в процессе конденсации применяется спирт. р-р SO_2, в качестве пластификатора — диаллилфталат (предпочтительно в частично заполимеризованной форме со степенью полимеризации ~1,5) в кол-ве 1—4% от веса новолачной смолы. Напр., 9,4 вес. ч. кристаллич. фенола нагревают 30 мин. при 95—100° с 9 вес. ч. 30%-ного формалина, добавляют 0,005 вес. ч. SO_2 в р-ре спирта; после расслоения массу нагревают 10 мин. при 130° и упаривают в вакууме в течение 60—90 мин.; получают новолачную смолу с влажностью в 5% и т. размягч. 90—95°, содержащую 4% свободного фенола. Эту смолу измельчают с 12% уротропина и после добавления 3% диаллилфталата запрессовывают либо предварительно промешивают в смесителе (смола при этой обработке на 75% переходит в стадию «В»); в случае добавления частично полимеризованного диаллилфталата, свежеперегнанный мономер (т. кип. 180°/15 *мм*) нагревают 12 час. при 75° с 0,3% перекиси бензоила до достижения степени полимеризации, равной ~1,5. Режим прессования: т-ра 160°, давл. 300 *кГ/см*², выдержка 3 мин. Уд. ударная вязкость получаемого изделия 17,3 *кг·см/см*², предел прочности при статич. изгибе 1406 *кГ/см*² (соответствующие показатели при пластификации смолы глицерином 10,4; 1217; стеарином 13,2; 1727; глицеринофталевым полиэфиром 14,5; 1404). Л. П.

8222 П. Сепараторы батарей (Battery separators) [Aceto-Lite Battery Corp.]. Австрал. пат. 158856, 30 09.54

Для изготовления синтетич. батарейных сепараторов из волокон получают пористые листы с плотностью до 0,58 *г/см*³, которые пропитывают водн. дисперсией фенолформальдегидной смолы, частично сушат, затем разрезают лист на полосы, наносят дополнительное кол-во смолы на верхнюю поверхность полос, дополнительно полимеризуют смолу при повышенной т-ре и получают относительно твердые листы. П. Ч.

8223 П. Производство модифицированных спиртом мочевиноформальдегидных смол. Иоффе (Production of alcohol-modified urea-formaldehyde resins. Joffe Jack D) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2670341, 23.02.54

Для произ-ва модифицированных спиртом мочевиноформальдегидных смол жидкий водн. р-р продукта р-ции мочевины и формальдегида, содержащий 60—90 вес.% твердых в-в, нагревают с насыщ. незамещ. одноатомным спиртом с 1—8 атомами С при pH не более 4,1. Продукт р-ции мочевины и формальдегида, полученный в щел. условиях, содержит 4—6,5 молей формальдегида на 1 моль мочевины и имеет pH не менее 7. М. Л.

8224 П. Получение растворов продуктов реакции мочевины с формальдегидом. Кайс (Production of solutions of formaldehyde-urea reaction products. Kise Mearl A.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2652377, 15.09.53

Процесс получения стабильного водн. р-ра продуктов р-ции мочевины (I) с формальдегидом (II) заключается в добавлении к водн. 30—50 %-ному р-ру II при т-ре ⩽60° I в таком кол-ве, чтобы молярное отношение II к I равнялось 4,4—7,3 к 1, в установлении pH приготовленной таким образом реакционной смеси в пределах 8,8—9,5 и последующем нагревании при 30—60° не менее чем в течение 15 мин. После нагревания при нормальном давлении из реакционной смеси отгоняют воду под вакуумом при 45—60°, пока в жидком остатке после упарки не будет содержаться 60—90 вес.% от суммарного сухого веса компонентов. Длительность периодов начального подогрева реакционной смеси и последующего испарения воды из нее поддерживается в таком соотношении с т-рой начального подогрева, что если период упарки при 45—60° существенно меньше 1 часа, то реакционная смесь вначале подогревается не менее 15 мин. при 50—60°; при больших периодах упарки прогрев ведут при более низких т-рах не менее чем 30 мин. при 30—35°. Указанные соотношения справедливы при соотношении II : вода⩾ ⩾0,67 к 1 и при ограничении суммарной продолжительности нагревания при 30—60°, включая время упарки, не более чем 14 час. С учетом максимально допустимой убыли II за счет уноса с перегоняющейся водой соотношение II и I не должно быть меньше 4—6,5 к 1. И. Р.

8225 П. Способ получения водных, коллоидных растворов отрицательно заряженной мочевиноформальдегидной смолы. Максуэлл (Verfahren zur Herstellung von wässerigen, kolloidalen Lösungen von partiell polymerisierten negativ geladenen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten. Maxwell Charles Sidney) [American Cyanamid Co.]. Пат. ГФР 887118, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 208 (нем.)]

Водные колл. р-ры частично конденсированной отрицательно заряженной мочевиноформальдегидной смолы получаются при конденсации соединений ф-лы $R — OCH_2NHC(=O)NHCH_2OR'$, где R и R′ — атом H, алкил, оксиалкил или алкоксиалкил. Конденсация проводится в водн. среде в присутствии SO_2, при нормальной т-ре и при pH от 0,5 до 3, до образования следов геля, после чего р-ция останавливается добавлением воды. Предусматривается также введение в полимер положительно заряженной колл. меламиновой смолы. Н. А.

8226 П. Аминоальдегидные смолы. Уайт, Робертс, (Amino-aldehyde resins. White Alan,

Roberts Richard G.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Канад. пат. 505639, 7.09.54

Способ получения вязких, водн. р-ров смол взаимодействием смеси меламина и мочевины (5—35 вес. % меламина) с водн. р-ром формальдегида (0,9—2,0 моля на каждую аминогруппу) при pH 3—10 и наличии водн. слоя в соотношении к остальной части смеси не менее чем 1 : 1 при 20°. Р-ция проводится в присутствии спирта (метилового или этилового), который вводится в таких кол-вах, чтобы весовое соотношение вода : спирт перед р-цией было между 5 : 1 и 1 : 2. В процессе р-ции летучие отгоняются, желательно, под вакуумом при т-ре ниже 50° и pH более 7, после чего спирт добавляется вновь. Полученный сироп — р-р конденсированной со спиртом смолы, имеет конц-ию 25—60%, pH 8—10. Соотношение вода : спирт (свободный и связанный) в р-ре лежит между 5 : 1 и 1 : 2. А. Д.

8227 П. Смоляная композиция (Resin composition) [British Industrial Plastics, Ltd]. Австрал. пат. 154859, 4.02.54

Термореактивную смолу для изготовления и покрытия изделий получают при тесном смешении и взаимодействии 65—80 вес. ч. меламиноформальдегидной смолы с 35—20 ч. поливинилацеталя. М. Л.

8228 П. Простые эфиры продуктов конденсации меламина с формальдегидом. Малиновский (Ethers of melamine-formaldehyde condensation products. Malinowski T. P.) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 716629, 13.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 4336 (англ.)]

1 моль пентаметилового эфира низкомолекулярного оксиметилмеламина и 3 моля дигидродициклопентадиенилового спирта перемешивают до образования прозрачного р-ра, прибавляют 6 ч метилфосфорной к-ты и нагревают 2 часа при 90—100°/1—12 *мм*. Часть смеси удаляют, охлаждают и выдерживают 10 мин. при 50—100°. Остальное кол-во нагревают дополнительно 30 мин. при 100°/5—10 *мм*. Получают чрезвычайно твердую, хрупкую смолу. В. У.

8229 П. Способ получения продуктов поликонденсации. Бок (Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten. Bock Helmut). Пат. ГФР 908071, 1.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11557 (нем.)]

Алифатические насыщ. низкомолекулярные соединения, содержащие одну или несколько амидогрупп, замещенных остатками простых или сложных эфиров, ацеталя, формаля, кеталя, мочевины или карбоновых к-т и имеющие две (предпочтительно концевые) карбоксильные, сложноэфирные или галоидангидридные группы, конденсируют с эквимолекулярным кол-вом гидразина, имеющего у каждого атома N один реакционноспособный атом H. Р-ция ведется при 150—300° в присутствии разбавителей. В зависимости от характера исходного в-ва получают полигидразиды полимочевины или сложных полиэфиров. Ю. В.

8230 П. Пресскомпозиции на основе полиметилендимочевиноформальдегидных смол, не содержащие наполнителя. Розенбергер (Molding compositions of unfilled polymethylendiurea-formaldehyde resin. Rosenberger Frank B.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2681902, 22.06.54

Сухая термореактивная пресскомпозиция, не содержащая наполнителя и образующая при прессовании стабильные прозрачные изделия с высокой прочностью, представляет собой тонкоизмельченный обезвоженный гель, образующийся при взаимодействии 1—4 молей формальдегида с 1 молем незамещ. полиметилендимочевины, содержащей 4—10 метиленовых групп. Для получения продукта водн. р-р, содержащий указанные соотношения компонентов, кипятится с обратным холодильником при 100° и pH 7,5—8,5 до начала коагуляции, после чего р-р охлаждается и pH р-ра снижается до 5,0—6,5, что вызывает быструю коагуляцию. А. Ж.

8231 П. Продукты конденсации аминов и альдегидов и способ их получения. Даннер, Цервек (Produits de condensation d'amines et d'aldéhydes et leur procédé de préparation. Danner Johann M., Zerweck Werner) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Франц. пат. 1033588, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9190 (нем.)]

Способ получения продуктов конденсации состоит в том, что производные мочевины, или гетероцикличн. амины конденсируются с оксиметилальдегидами, напр., с триметилолацетальдегидом, диметилолпропиональдегидом или с метилолизобутиральдегидом, при pH>8. Полученные водорастворимые полимеры могут этерифицироваться для получения продуктов, нерастворимых в воде, а также модифицироваться полиэфирными смолами. Полимеры применяются для придания гидрофобных свойств тканям и для аппретирования последних (при добавлении небольших кол-в органич. к-т); нерастворимые в воде продукты служат для получения лаков и пластмасс. Напр., слабощелочная смесь 62,6 ч. ацетогуанамина, 304,6 ч. 88%-ного р-ра триметилолацетальдегида и 75 ч. воды нагревается до 70°, затем 1 час при 80° до образования прозрачного р-ра, из которого при стоянии выделяются кристаллы. Этот р-р может разбавляться водой. 184 *г* полученного продукта растворяют в 1 *л* воды, добавляют 8.5 *г* HCOOH, пропитывают вискозную ткань и высушивают при 130°. О. С.

8232 П. Способ получения пластических масс и покрытий. Вейе (Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen und Auftragsmassen. Weihe Adolf [Farbwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 899552, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4734 (нем.)]

Пластические массы и покрытия получаются при взаимодействии продуктов конденсации (масел и смол) эфиров карбаминовой к-ты и одноатомного спирта, содержащего не менее чем 3 атома C, с CH_2O и пленкообразующими в-вами, кроме производных целлюлозы, при добавлении р-рителей. Напр., смесь 100 ч. продукта конденсации из *н*-бутилуретана и CH_2O и 200 ч. р-ра из равных кол-в сольвент-нафты и октилфенольной смолы образует на древесине и жести лаковое покрытие. При введении в композицию в качестве пленкообразующего хлоркаучука, покрытие или подслой на ее основе защищает сталь от действия воды, содержащей соль, к-ту или щелочь. Б. К.

8233 П. Способ получения линейных полиамидов конденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами. Уотсон (Verfahren zur Herstellung von linearen Polyamiden durch Kondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren. Watson Frederick Kingsbury) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ГФР 883204, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 1, 209 (нем.)]

Способ получения линейных полиамидов путем конденсации диаминов (напр., гексаметилендиамина) с дикарбоновыми к-тами ф-лы $HOOCCH_2RCH_2COOH$ (R — 2-валентный насыщ. углеводородный остаток) или их амидообразующими производными отличается тем, что до, во время или после полимеризации в продукт добавляется незначительное кол-во N-аминоалкилморфолина, напр., N-аминоэтил-, N-аминопропил-, N-аминоизооктил-, N-амино-2-этилгексил- или N-аминоизолаурилморфолина. И. Р.

8234 П. Способ получения полиамидов. Уфер, Кохендёрфер (Verfahren zur Herstellung von polyamiden. Ufer Hanns, Kochendoerfer Gerd) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik

XUM

A.-G.]. Пат. ГФР 895976, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 8, 1839 (нем.)]

Способ получения полиамидов из линейных исходных мономеров отличается тем, что в качестве добавки при получении полиамидов используются соединения, имеющие группировку ф-лы $(HOOCR)_2 = C — R' — C(RCOOH)(RX)$, где R — алифатич. ароматич., циклоалифатич. разветвленные или имеющие гетероатомы углеродные цепи или кольца, R′ означает гетероатом или то же, что и R, а X — атом H, OH-группа, SH-группа, простая эфирная группа или карбоксигруппа. Для получения полиамидов могут, напр., использоваться: адипиновокислый гексаметилендиамин, ε-капролактам, метилендиадипиновая к-та, полученная окислением 4,4′-диоксидициклогексилметана и гексаметилендиамин. Конденсация производится предпочтительно в присутствии пластификаторов, напр. бензосульфомонометиламида. Продукты применяются для получения пленок и пластмасс. И. Р.

8235 П. Способ получения суперполиамидов. У ф е р, М а т т а у х (Verfahren zur Herstellung von Superpolyamiden. U f e r H a n n s, M a t t a u c h M a x) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»)]. Пат. ГФР 869866, 9.03.53 [Chem. Zbl., 1953, 124, № 40, 6579 (нем.)]

Суперполиамиды получаются при нагревании ω-аминокарбоновых к-т (напр., ε-капролактама или ε-аминокапроновой к-ты) или их производных с солями ω,ω′-диаминов, содержащих более 5 атомов C, и кетодикарбоновых к-т, содержащих более 5 атомов C, или со смесью этих диаминов и дикарбоновых к-т (напр., со смесью адипиновой к-ты и соли гексаметилендиамина и γ-кетопимелиновой к-ты). Полимеры применяются для получения пленок, устойчивых к р-рителям, и для прядения волокна. Ю. В.

8236 П. Способ получения волокон, нитей, пленок, листов, труб и других изделий (Verfahren zur Herstellung von Fasern, Fäden, Folien, Filmen, Schläuchen, Böhren und dergleichen) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Швейц. пат. 296345, 17.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 5, 1175 (нем.)]

Волокна, нити, пленки, листы и другие изделия получаются из линейных суперполиамидов, синтезированных из ω, ω′-алкилендиаминов и алифатич. дикарбоновых к-т, получаемых из спирта — продукта гидрирования фурфурола. Из одной части этого продукта получают ω, ω′-диамин, а из другой — алифатич. дикарбоновую к-ту. При поликонденсации кислого и основного продукта р-ции, имеющих одинаковое число атомов C, получается линейный продукт, из расплава которого формуются изделия. Напр., фурфурол переводят в 1,5-диоксипентан, затем 1,5-дицианпентан и последний гидрированием в 1,7-гептаметилендиамин, который конденсируют с глутаровой или пимелиновой к-той, получаемыми из фурфурола. Б. К.

8237 П. Способ получения продуктов конденсации. Ш у б е р т (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. S c h u b e r t M a x) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 903860, 11.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6354 (нем.)]

Способ заключается в действии альдегидов, главным образом CH_2O, на циклоалифатич. диамины, у которых аминогруппы разделены по меньшей мере тремя атомами C, напр., 1, 3-диаминоциклогексан. Н. А.

8238 П. Синтетические полимеры и способы их получения. (Polymères synthétiques et leur procédé de préparation) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1032927, 7.07.53 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, 31, № 1, 78 (франц.)]

Получение эластомеров на основе сложных полиэфиров или полиэфирамидов, модифицированных дизоцианатом, аналогично франц. пат. 1032926 (РЖХим, 1955, 50434), но с применением дифенилен-нафтилен- или дифениленметандизоцианата. Ю. В.

8239 П. Способ получения азотсодержащих поликонденсационных продуктов. Ш л а к (Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Polykondensationsprodukten. S c h l a c k P a u l) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 900136, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 26, 5888 (нем.)]

N-содержащие поликонденсационные продукты, применяемые в текстильной пром-сти, получаются при взаимодействии хлоргидратов амино- или аминотиоспиртов с насыщенными углеродными соединениями, содержащими концевые группы NH_2, OH или SH и не менее чем с четыре атома в цепи между конечными группами, в присутствии разбавителей или растворителей и $COCl_2$. Продукты реакции при нагревании подвергаются интермолекулярной конденсации. Напр., хлоргидрат 1,4-бутаноламина в C_6H_5Cl нагревают при т-ре 100—130° с $COCl_2$. При расплавлении полученного слабоокрашенного порошка и нагреве в вакууме увеличивается его мол. вес. Н. А.

8240 П. Полимерные силикаты. Г р е ш а м (Polymeric silicates. G r e s h a m W i l l i a m F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2630446, 3.03.53

Патентуется полимерный смешанный эфир ортокремневой к-ты и гликоля, имеющий ф-лу $[— Si(OR)_2O(CH_2)_x O —]_n$, где R алкил, x — число не менее 4, а n—целое число >1. Л. Г.

8241 П. Силоксаны. Э м б л е м, М е д о у к р о ф т (Silicones. E m b l e m H. G., M e a d o w c r o f t A. E.) [Monsanto Chemical Ltd]. Англ. пат. 698866, 28.10.53 [Paint Manufact., 1954, 24, № 3, 102 (англ.)]

Силоксаны образуются в результате р-ции молекулы, содержащей атом галоида, непосредственно связанный с кремнием, с другой молекулой, содержащей алкоксильную или арилоксильную группу, также присоединенную непосредственно к кремнию. В результате выделяется органич. галоидопроизводное, образуется силоксановая цепь и получаются частично гидролизованные и конденсированные продукты. М. В.

8242 П. Термореактивные силоксановые составы. У о р у и к (Heat-hardenable siloxane compositions. W a r w i c k E. L.) [Dow Corning Ltd]. Англ. пат. 697057, 16.09.53 [Paint Manufact., 1953, 23, № 12, 419 (англ.)]

Отверждающиеся при нагревании составы содержат полиорганосилоксан с вязкостью не менее 10000 *сст* при 25°, имеющий не менее двух органич. радикалов (метил, этил и др.) на один атом кремния и наполнитель из SiO_2 (5—150 ч. по весу от силоксана) с объемом пор 3—10 *см³/г*. Наполнитель содержит определенное кол-во кремнийорганического радикала, общей ф-лы $R''R'Si<$ или $RR'Si<$, где R и R′ алкильные радикалы, содержащие не менее 5 атомов C, или R′ может быть фенильным радикалом. И. Р.

8243 П. Смешанные продукты конденсации с полиангидридной структурой (Mixed condensates of polymeric polyanhydride structure) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 706781, 7.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 10, ii 538 (англ.)]

Алкоксильные соединения двух элементов из P, B или Si, напр. $(CH_3)_3PO_4$, $(CH_3)_3BO_3$ или алкоксисилан $Si(OCH_3)_4$, нагревают в стехиометрич. соотношениях (при 200—250°), причем происходит отщепление простого эфира и образуются полимеры, которые могут применяться для гидравлических жидкостей, смазочных масел, лаков и антивспенивателей. Т. Ф.

8244 П. Композиции для изготовления эластичных формовочных моделей. У и с с (Composition for for-

ming flexible molding patterns. Wiss John E.). Канад. пат. 494552, 21.07.53

Жидкая композиция для изготовления формовочных моделей, способная литься и отверждаться при комнатной т-ре, состоит из неполностью полимеризованного олефинполимеркаптана, двуокиси свинца, тонкораздробленной серы, дибутилфталата или жидкой высшей жирной к-ты. Двуокись свинца и сера могут применяться в виде суспензии в дибутилфталате. Б. К.

8245 П. Способ получения полимерных эфиров фосфиновой кислоты. Кувер, Мак-Колл (Process for preparing polymeric organo-phosphonates. Coover Harry W., Jr, McCall Marvin A.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2682522, 29.06.54

Для получения полимерных эфиров фосфиновой к-ты эквимолекулярные кол-ва диоксиароматич. соединения (диоксибензол, диоксидифенил или диоксидифенилсульфон) и дифенилового эфира органофосфиновой к-ты нагревают при 100—400° в присутствии галогенида щел.-зем. металла (катализатор) до завершения конденсации. В качестве фосфорсодержащих соединений используются дифениловые эфиры алкил- или хлоралкилфосфиновой к-ты, алкильная группа которой содержит 1—12 атомов С, или циклоалкилфосфиновой к-ты, циклоалкильная группа которой содержит 5—6 атомов С, а также дифениловые эфиры фенилфосфиновой, толилфосфиновой и бензилфосфиновой к-ты. А. Ж.

8246 П. Нерастворимые металлорганические соединения. Кьюминс (Insoluble metallo-organic compounds. Kumins Charles A.) [Interchemical Corp.]. Пат. США 2683154, 6.07.54

Патентуется полимер, который представляет собой гидрат окиси железа, в котором ОН-группы (не более одной на 3 атома Fe) замещены полимерными остатками ненасыщ. алифатич. монокарбоновых к-т и (или) остатками ненасыщ. алифатич. монокарбоновых оксикислот. А. Ж.

8247 П. Способ получения полимера. Орно-Орнфельд (Procédé de préparation d'un produit polymérisé. Orno-Ornfeld Eduard) [Chemieprodukte G. m. b. H.]. Франц. пат. 1035942, 1.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 480 (нем.)]

Для получения полимера сильно ненасыщ. масла́ или жиры омыляют, смешивают с минер. маслами, кипятят для удаления воды, охлаждают и смешивают с бзл., амилацетатом и (или) воском. Добавка 5% полученного продукта превращает минер. масла в консистентную вазелиноподобную массу. Напр., 100 *мл* 40%-ного р-ра NaOH смешивают при 100° с 500 *г* ворвани, нагревают смесь до начинающегося кипения, приливают 1 *кг* не содержащего смолы веретенного масла, вновь нагревают при перемешивании при 170—180° для удаления воды и до начала появления пленки при 150°, после чего охлаждают. Полученная каучукоподобная масса растворима в бзл. при соотношении 1 : 4. 2,5% полученного продукта растворяют в веретенном масле при нагревании и по охлаждении получают в-во с т-рой каплепадения выше 140° и т-рой затвердевания ниже —40°. Ю. В.

8248 П. Материал для слепков с зубов. Финк (Dental impression material. Fink Arthur) [Plastodent Inc.]. Пат. США 2652312, 15.09.53

Композиция состоит из водорастворимого альгината, реактива, превращающего альгинат в эластичный гель, наполнителя и соединений щел. металлов с фторидами титана и циркония. О. М.

8249 П. Способ сокращения времени полимеризации шеллака. Вейгель (Verfahren zur Verkürzung der Polymerisationszeit von Schellack. Weigel Fritz) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ГФР 889665, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2508 (нем.)]

Для сокращения времени полимеризации шеллака, применяемого для изготовления граммофонных пластинок, до или во время переработки к нему примешиваются эфиры кремневой к-ты (фениловый эфир ортокремневой к-ты). Н. А.

8250 П. Стабилизированные композиции из эфиров целлюлозы. Крейвер (Stabilized cellulose ester compositions. Craver John Kenneth) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2640785, 2.06.53

Композиция содержит нитроцеллюлозу (или эфир целлюлозы и низшей жирной к-ты), пластификатор и стабилизатор — α-фенил-2-этилциклогексанол или α-циклогексил-2-этилциклогексанол в кол-ве, достаточном для стабилизации. К. Г.

8251 П. Способ и приспособление для защиты от надрыва краев вырезанных форматок из пленкообразующих пластмасс. Штрасбергер (Verfahren und Vorrichtung zum Verhüten des Einreißens der Kanten von geschnittenen Folien aus filmbildenden plastischen Massen. Strassberger Lothar) [Schering A.-G.]. Пат. ГФР 882912, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3372 (нем.)]

В дополнение к пат. ГФР 741017 для защиты от надрыва краев вырезанных форматок из пленкообразующих пластмасс края форматки подводятся во время резания или после к приспособлению, смоченному в-вами, вызывающими набухание. Пленки из эфиров целлюлозы (триацетата или трипропионата целлюлозы) смачивают CH_2Cl_2 или содержащими его продуктами. Н. А.

8252 П. Изделия из регенерированной целлюлозы (Regenerated cellulose products) [Dynamit-A.-G., vorm. a. Nobel and Co.]. Англ. пат. 711372, 30.06.54 [J. Text. Inst., 1955, **46**, № 1, A16 (англ.)]

Для получения стержней, труб и брусьев волокна хлопковой, натронной или сульфитной целлюлозы смешиваются с р-ром хлористого цинка (3—5 ч. на 1 ч. целлюлозы). Затем смесь желатинируется при т-ре ~50° до получения гомог. массы, формуется в изделия и нагревается до 80—100°. После охлаждения хлористый цинк вымывается и полученные изделия сушатся. П. Ч.

8253 П. Способ получения стабильных эмульсий смол или битумов. Хейн, Коппе, Боллингер, Киттельбергер (Verfahren zur Herstellung von stabilen sämigen Harz- und bzw. oder Kunstharz und bzw. oder Bitumen-Emulsionen. Hein Erich, Koppe Paul, Bollinger Jakob, Kittelberger Paul) [Jakob Bollinger]. Пат. ГФР 883158, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9595 (нем.)]

Смолы и битумы обезвоживают (в некоторых случаях с предварительным введением небольших кол-в окисляемых масел) и эмульгируют в присутствии аммиачно-смоляных мыл. Образующиеся окрашивание и запах уничтожают H_2O_2. В эмульсию добавляют защитный коллоид и ускоритель высыхания на базе белка, смол, целлюлозы и их производных. Ю. В.

8254 П. Пластические массы (Plastische Masse) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ГФР 910339, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 44, 10159 (нем.)]

Пластмассы, применяемые для покрытий по металлу, пропитки дерева, кирпича, бетонных блоков (строительных фундаментов), кровельного картона, замазок, связующего для различных изделий и других целей, состоят из битума (естественного асфальта, нефтяного асфальта, угольного и древесного дегтя и пека) и сополимера алифатич. моноолефина (изобутилена) и ароматич. моноолефина (стирола или его гомологов). Сополимер с характеристической вязкостью $> 0{,}5$ содержит 20—80% связанного ароматич. моноолефина и полу-

чается полимеризацией мономеров при —50° или, предпочтительно, при —70°, в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса. В состав композиции могут входить глина, песок, известковая пыль, асбест, волос, хлопок, льняное масло. Л. П.

8255 П. Способ получения кровельных материалов. Кеффель (Verfahren zur Herstellung von Kunststoffbahnen. Keffel Herbert). Пат. ГФР 885836, 10.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 683 (нем.)]

Способ получения пропиточных составов из искусств. смол для изготовления кровельного картона отличается тем, что деготь или пек смешивают при повышенных т-рах с синтетич. пластификаторами и небольшим количеством высокополимеров поливинилхлорида или его сополимеров. Пек может быть заменен полностью или частично копалами, натуральными или искусств. смолами. Л. П.

8256 П. Желатинирующие и пластифицирующие агенты (Gelatinizing and plasticizing agents) [Polyplast Ges. für Kautschukchemie m. b. H.]. Англ. пат. 718542, 17.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 2, 72 (англ.)]

Природные и синтетич. смолы пластифицируются продуктами нитрования полицеклич. углеводородов, получаемых избирательной экстракцией нефти фурфуролом. Напр., композиция из 60 ч. поливинилхлорида и 40 ч. продукта нитрации представляет собой красновато-коричневую, свободную от к-ты, хрупкую смолу, содержащую до 6% азота. А. Д.

8257 П. Пластификаторы. Дилк, Фокнер, Ластигман (Plasticized compositions. Dilke M. H., Faulkner D., Lustigman S.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 717841, 3.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 2, 69 (англ.)]

Полные эфиры двуосновных к-т (напр., фталевой, нафталиндикарбоновой, угольной, щавелевой, адипиновой и малеиновой) и α-метилбензилового спирта являются пластификаторами для поливинилиденхлорида и его сополимеров, содержащих не менее 10% винилиденхлорида, и рекомендуются для пластификации волокнообразующего сополимера из 88% винилиденхлорида и 12% винилхлорида. А. Д.

8258 П. Способ изготовления галоидсодержащих пластификаторов. Вагнер (Verfahren zur Herstellung von halogenhaltigen Weichmachern. Wagner Hans) [Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt, vormals Roessler]. Пат. ГФР 899803, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2923 (нем.)]

Хлорируют циклич. ацетали (напр. хлором) и затем обрабатывают в-вами, способными связывать HCl, напр. окисью этилена, эпихлоргидрином, фураном, пираном или метилглицидом. Н. А.

8259 П. Композиции на основе смешанных фталевых сложных эфиров. Леви, Лайтхип (Mixed phthalate ester composition. Levy Jacob, Lighthipe Charles H.) [Nopco Chemical Co.]. Канад. пат. 489452, 6.01.53

Композиция на основе пластичного или эластичного полимера и пластификатора, имеющего общую ф-лу: $ROOCC_6H_4COO(C_2H_4O)_nCOR'$, где R — алкильная группа, содержащая 8—12 атомов С, — CO — R' — жирный ацильный радикал, содержащий 8—18 атомов С, а n является целым числом от 1 до 10. В композиции могут применяться различные полимеры винилиденовых и виниловых мономеров, напр. поливинилбутираль, полистирол, а также сополимеры винилхлорида и винилацетата. Б. М.

8260 П. Способ повышения стабильности продуктов полимеризации винилхлорида. Тиниус (Verfahren zur Erhöhung der Stabilität von Polymerisationsprodukten des Vinylchlorids. Thinius Kurt). Пат. ГДР 3203, 26.01.53

Для повышения стабильности продуктов полимеризации винилхлорида в качестве стабилизаторов применяют моно- и (или) диамино- или моно- и (или) диаминопроизводные уразола (3,5-диоксо-1, 2, 4-триазолидина). Напр., из смеси 100 ч. поливинилхлорида и 1 ч. гуаназола получены пленка или листовой материал (при 165—180°) светложелтого цвета (без добавки гуаназола цвет материала — темнокоричневый). Пленки и пластины из пластиката (70 ч. поливинилхлорида и 30 ч. эфира фталевой к-ты и спиртов, содержащих в молекуле 7—9 атомов С), стабилизированного 0,3—3 ч. гуаназола или гуанизина, отформованные при 165—175° и имеющие бледножелтый цвет, не темнеют при выдержке 1 час при 160° или 30 мин. при 170°, либо 15 мин. при 180—190° (пленки и пластины из нестабилизированного пластиката коричневые, темнеют от такой термич. обработки). Л. П.

8261 П. Способ получения термопластичной композиции, предназначенной для изготовления прессизделий, преимущественно грампластинок. Лункевич (Sposób wytwarzania masy termoplastycznej, nadającej sie do wyrobu przedmiotów prasowanych, zwłaszcza płyt gramofonowych. Łunkiewicz Janina) [Centralne Laboratorium Chemiczne]. Польск. пат. 35155, 10.10.53

Термопластичная композиция для изготовления прессизделий, преимущественно грампластинок, состоит в основном из пека, поливинилхлорида, монтановоска, пластификаторов и наполнителей (органич. или неорганич.). Применяют пеки, получаемые при сухой перегонке угля или древесины лиственных пород. В качестве пластификатора для композиции применяют продукт окисления парафина с большим мол. весом, осаждающийся на контактах при р-ции гидрирования окислов углерода, получающийся в произ-ве синтетич. бензина. К. Ч. продукта 6—38, т. пл. 55—85°. Компоненты перемешивают в течение 1—2 час. Композицию из 15 200 вес. ч. угольного пека с т. пл. 80°, 4400 ч. поливинилхлорида с вязкостью 3,5 *спуаз*, 1000 ч. бумажной пыли, 500 ч. монтановоска, 500 ч. пластификатора, 21 000 ч. каолина перемешивают на вальцах при 140° в течение 1—2 час. Грампластинки из такой композиции получаются значительно лучшего качества, чем из известных до сих пор композиций. Л. П.

8262 П. Прессовочный материал из синтетической смолы. Танака (Molding material from synthetic resin. Tanaka Toshihiko) [Nippon Bakelite Co.]. Япон. пат. 6191, 30.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11840 (англ.)]

Изделия на основе смеси равных кол-в муки из коры *Chamaecyparis pisifera* и фенолформальдегидной смолы, запрессованные при 170°, лучше изделий, для изготовления которых примен. обычная древесная мука. Б. К.

8263 П. Процесс полимеризации крупных изделий из смол. Минтер, Левен (Process for polymerizing large bodies of resins. Minter Herbert F., Leven Milton M.) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 492895, 12.05.53

Патентуется процесс полимеризации в однородный твердый материал относительно крупных изделий из полностью полимеризующихся жидких композиций, состоящих из р-ра ненасыщ. полиэфира по крайней мере одной дикарбоновой к-ты и жидкого, способного полимеризоваться мономера, содержащего группу $H_2C = C<$. Процесс включает растворение в композиции перекисного инициатора (который является единственным инициатором р-ции), загрузку композиции в емкость (имеющую круглое сечение) из инертного нереакционноспособного материала, заливку композиции 1,5—пентандиолом (слоем толщиной ~3,8 *мм*)

для защиты ее от действия атмосферы и влаги и прилипания к контейнеру. Т-ру в отсутствие фотокаталитич. действия света понижают до 5—18° в зависимости от внутреннего диаметра емкости в соответствии с эмпирической ф-лой: $t° = 1270/D$, где D — внутренний диаметр емкости в *мм*. При $D = 254$ и более т-ра поддерживается 5°, при $D < 76$ — не более 15°. Эта т-ра поддерживается не менее 4 суток, затем медленно повышается, так что т-ра 40° достигается через число суток $= D/25{,}4$, но не менее 2 суток. Далее т-ра повышается со скоростью не выше 0,75° в 1 час при $D = 254$ и более и не выше 2° при $D = 76$ и менее. Нагревание производится до т-ры 120—150°, которую поддерживают от 1 до 4 суток (более длительное время применяется при более низкой т-ре), пока жидкая композиция полностью заполимеризуется в твердую гомогенную смолу. Охлаждение до комнатной т-ры производится со скоростью, не допускающей образования трещин. В качестве полимеризующегося состава рекомендуется р-р диэтиленгликолевого эфира малеиновой и себациновой к-т в стироле, кол-во инициатора составляет 0,1—2% от веса композиции. С. Ш.

8264 П. Способ получения литых изделий из отверждающейся литьевой смолы. Кегель (Verfahren zur Herstellung von Gußkörpern aus einem härtenden Gießharz. Kegel Kurt) [Licentia Patent-Verwaltungs-G. m. b. H.]. Пат. ГФР 892974, 12.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2926 (нем.)]

При изготовлении литых изделий смешанная с отвердителем жидкая эпоксидная смола и наполнители (тальк, шиферная мука) из отдельных емкостей с помощью дозаторов подаются в смеситель, из которого смесь направляется в литьевую форму, находящуюся под вакуумом. Емкости, смеситель и литьевая форма предварительно нагреваются до 130° и сохраняют эту т-ру. Смола и смесь из 75% кварца, 25% смолы и отвердителя расплавляются в ВЧ-поле при частоте 15—60 *Мгц*. Н. А.

8265 П. Способ отливки частей форм из пластмасс. Рудольф (Verfahren zur Gießen von Kunststoff-Formteilen. Rudolf Artur). Пат. ГФР 883501, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5407 (нем.)]

Отливка частей форм производится из композиции, содержащей водн. дисперсию синтетич. смолы (поливинилацетата), 30—70% гипса и 1—10% древесной муки. Для облегчения извлечения отлитых частей с поверхности литейной формы выжигается смола и на нее наносится р-р пластификатора в органич. р-рителе. Л. П.

8266 П. Производство изделий методом экструзии (Manufacturing extrudable objects) [Bitumek Ltd]. Австрал. пат. 151778, 25.06.53

По патентуемому способу композиция из каменноугольного пека, содержащего свободные фенолы, в смеси с фенольальдегидной смолой, имеющей избыток альдегида, и волокнистым наполнителем выдавливается через нагретый мундштук с постепенно уменьшающимся поперечным сечением. С. Ш.

8267 П. Изготовление печатных клише (Druckfertiges Klischee) [Clichéfabrik Busag A.-G.].Швейц. пат. 288453, 16.05.53 (Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3135 (нем.)]

Для изготовления водостойких и сохраняющих свою форму клише печатная форма накладывается на лист из целлюлозы и отверждающейся при нагревании искусств. смолы, стойкой против хим. моющих средств (напр. бензина). Н. А.

8268 П. Асбестовая ткань, обработанная синтетической смолой, пригодная для изготовления одежды или других предметов, подвергающихся трению, износу или разрывным воздействиям. Симон (Tissu d'amiante utilisable pour la confection de vêtements ou autres objets sujets à des frottements, usures ou déchirures. Simon J.). Франц. пат. 1038006, 24.09.53 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 45, 176 (франц.)]

Патентуется асбестовая ткань, характеризуемая наличием одностороннего или двустороннего покрытия синтетич. смолой, напр. виниловой или хлорвиниловой, осуществляемого обычным способом. Обработанная ткань, сохраняя максим. гибкость, обладает рядом преимуществ: износоустойчивостью, водонепроницаемостью, теплозащитными свойствами, огнестойкостью, устойчивостью к к-там и углеводородам, защитными свойствами по отношению к электрич. и атомному излучению и др. Огнестойкость и диэлектрич. защита могут быть повышены включением в покрывную массу порошка асбеста, $BaSO_4$ или соединений Pb. Л. Б.

8269 П. Улучшенный способ получения изделий из твердых термопластичных пенистых материалов (Procédé perfectionné de préparation d'un article thermoplastique cellulaire solide) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1049479, 30.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 229 (нем.)]

Патентуется способ получения изделия из твердых термопластичных пенистых материалов при желатинировании ароматич. виниловой смолы под давлением в-вом, газообразным при обычных условиях, напр., хлористым метилом или хлористым этилом, в смеси с NH_3, вводимым для регулирования величины пор, после чего смеси дают расшириться. Напр., смесь из 50 ч. полистирола, 35 ч. хлористого метила и 5 ч. NH_3 выдерживают 2 суток при 35°, открывают сосуд и дают жидкому гелю возможность расшириться при газообразовании летучих компонентов смеси. Диаметр элементарных ячеек 0,07 *мм*, при 0,52 ч. NH_3, соответственно, 0,1 *мм*. И. Р.

8270 П. Ячеистые фенолальдегидные смолы и процессы их получения (Expanded cellular phenolaldehyde resins and processes for producing them) [Westinghouse Electric International Co.]. Англ. пат. 692385, 3.06.53 [Plastics, 1953, **18**, № 195, 365 (англ.)]

Пенопласты для холодильников получаются смешением в заранее определенных соотношениях необходимых компонентов с последующим превращением смеси в результате самопроизвольной р-ции в пенопласт и отверждением без подвода тепла извне. С. Ш.

8271 П. Способ получения мягких пористых изделий из пластмасс, формующихся при нагревании. Вик, Хольцхаузен (Verfahren zur Herstellung von weichen, porösen Gebilden aus warmformbaren Kunststoffen. Wick Georg, Holzhausen Werner) [I. G. Farbenindustrie A.-G. (in Abwicklung) Werk Rheinfelden]. Пат. ГФР 885311, 3.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2926 (нем.)]

При получении пористых изделий из пластмасс, формующихся при нагревании, для изготовления губок используется паста из порошкообразного поливинилхлорида с пластификатором и разлагающимся при нагревании порообразователем. Паста нагревается в открытых формах до т-ры разложения порообразователя, после чего пористое изделие зачищается с поверхности и помещается в горячую воду. Н. А.

См. также: 6548, 6577, 6841, 6989—6991, 6997, 6999, 7001—7006, 7021, 7024, 7026, 7193, 7194, 8074, 8128, 8140, 8141, 8737, 8894; 2018Бх

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

8272. Краски, применяемые в строительстве, и значение цвета. Берруто (Pitture per edilizia e im-

portanza del colore. Berruto Bartolomeo), Pitture e vernici, 1954, **10**, № 12, 777—781 (итал.)

Дан обзор типов красок и лаков, используемых для окраски зданий: масляные и синтетич. краски, водорастворимые (эмульсионные) краски, их сравнительные качества. На выбор цвета при окраске стен влияют следующие факторы: кол-во отражаемого цвета (чем тон светлее, тем оно больше), психологич. действие цвета и его соответствие назначению помещения. Цвета черный, серый, иногда белый, вызывают чувство угнетенности; красный ненадолго возбуждает, затем сильно раздражает нервную систему; голубые и зеленые тона действуют успокаивающе, а желтые стимулируют умственную деятельность. З. Б.

8273. Силиконы в технологии лаков. Берихард (I siliconi nella tecnica delle vernici. Bernhard Paul), Ind. vernice, 1954, **8**, № 2, 39—42 (итал); 43—45 (нем.)

Общие сведения о силиконовых смолах, маслах, каучуках. З. Б.

8274. Алкидные смолы.— (Alkyd resins.—), Paint Manufact., 1955, **25**, № 2, 66—67 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. М. Г.

8275. Синтетические лаки с точки зрения потребителя. Каттанео (I prodotti vernicianti sintetici dal punto di vista dell' applicatore. Cattaneo Edilio), Pitture e vernici, 1954, **10**, Suppl. al № 3, 13—15 (итал.)

Обзор. технологич. свойств глицерофталевых (полиэфирных) смол, применяемых для получения красок, лаков и других покрытий. З. Б.

8276. Природные и синтетические смолы в промышленности лаков и красок. 3. Конденсация канифоли с феноламн. Экман (Le resine naturali e sintetiche nell'industria delle lacche. 3.— Colofonie condensate con fenoli. Eckmann Carlos), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1953, **30**, № 12, 215—217 (итал.)

Кратко описана конденсация смоляных к-т с феноламн и малеиновым ангидридом. Сообщение 2 см. РЖХим, 1954, 40596. Е. С.

8277. Винилтолуол — новое сырье для пленкообразующих. Хенсон (Vinyltoluene — A new spoke in the vehicle wheel. Henson Walter A.), Amer. Paint J., 1953, **38**, № 14, 59, 62, 66, 68, 70, 71, 72, 74 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 38952. К. Б.

8278. Покрытие металлических поверхностей смолами. Вильямс (Sealing metal surfaces with resins. Williams A. E.), Industr. Finish. (London), 1954, **6**, № 70, 635—641 (англ.)

Термореактивные смолы (I) горячего отверждения отличаются высокой хим. стойкостью и применяются для антикоррозионных покрытий металлич. поверхностей. Испытания хим. устойчивости, проведенные на алюминиевой пластинке, покрытой I и обработанной 1 час при 180°, показали, что покрытие было устойчиво 30 дней к конц. HCl, 10%-ной CH_3COOH, 40%-ной H_2SO_4, 10%-ной H_3PO_4, 5%-ной HCOOH, конц. р-ру NaOH, конц. р-ру NH_3, 10%-ному р-ру NaOCl и конц. р-ру KOH; 5 час. при 80° к 60%-ному р-ру KOH и 60%-ной H_2SO_4, а также 1 год к 20%-ной HCl, 50%-ной молочной к-те, 30%-ному NaOH и конц. р-ру NH_3. Только 40%-ная HNO_3 через 6 дней и лед. CH_3COOH через 1 день вызывали заметные изменения. Покрытия из I обнаруживают устойчивость к этилацетату, толуолу, ксилолу, бензолу, бутиловому и метиловому спиртам, дихлорэтану, нефти, лигроину, тетралину, скипидару и уайт-спириту, а также к пиву, винам, горчице, томатной пасте и некоторым фруктовым сокам. Эти покрытия не изменяются в течение 6 недель при 20—30° и относительной влажности 95%, при многократном орошении солевым р-ром и при хранении в воде при комнатной т-ре в течение 1 года. Для хорошей устойчивости к кипящей воде применяют многослойные покрытия. I применяется главным образом для покрытия сплавов Al и Mg, а также при изготовлении емкостей для пищевых продуктов, напитков, косметич. и фармацевтич. препаратов. М. К.

8279. Механические свойства нитролаковых пленок. Маршаль (Propriétés mécaniques des films «nitrosynthétiques». Marchal M.), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 12, 1010—1018 (франц.)

Приведены сравнительные данные по испытанию механич. свойств (прочность на разрыв и процент удлинения) нитролаковых пленок, содержащих 0—400% алкидных смол (на льняном масле, на дегидратированном касторовом и на касторовом) и пластифицированных разными пластификаторами: трикрезилфосфатом, диоктилфталатом, дибутилфталатом, этилгликольфталатом, октиладипинатом и бутилсебацинатом. Результаты испытаний иллюстрированы графиками. Установлены преимущества пленок с льняными алкидами над пленками с алкидами с касторовым маслом (блеск, прочность, эластичность, адгезия). В качестве покрытий рекомендуются: непосредственно по металлу — непластифицированные покрытия, содержащие 200—300% смолы по отношению к нитроцеллюлозе; для полирующихся лаков по металлу и дереву — комбинации нитроцеллюлозы со смолой на дегидратированном касторовом масле, пластифицированные дибутилфталатом; для ткани и бумаги — пластифицированные лаки без смол. Н. А.

8280. Влияние дисперсий казеина и других протеинов на стабильность эмульсий латекса на холоду. Женен (Influence des dispersions de caséine et autres protéines sur la stabilité au froid des émulsions de latex. Génin G.), Lait, 1953, **33**, № 328, 514—521 (франц.)

Протеины, как защитные коллоиды, стабилизируют эмульсии синтетич. латексов при колебаниях т-ры. Работа проводилась с пятью латексами: двумя стирольнобутадиеновыми, бутадиеноакрилонитрильным, пластифицированным полистирольным и поливинилацетатным. В качестве стабилизаторов испытывались протеины сои, маиса, клейковины пшеницы, пшеницы, подвергнутой модифицирующей обработке, и казеин. Определялись оптимальные соотношения водн. дисперсий, протеинов и латексов, выдерживавшие без коагуляции троекратное охлаждение до —18° в течение 16 час. и нагрев до ~20°. Установлено, что только протеин клейковины пшеницы и казеин совместимы со всеми испытывавшимися латексами. Из образцов стабилизированных латексов, выдержавших испытания, были изготовлены эмульсионные краски (пигмент: связующее = 1 : 2). Пигмент представлял собой смесь (в %): 70 TiO_2, 20 литопона, 10 слюды. Связующее содержало 69,4% летучих (вода) и 30,6% сухого остатка. Полученные краски проверялись (сравнительно с выпускаемыми промышленностью) на стабильность при колебаниях т-ры, способность к нанесению кистью, стойкость пленки к промывке, легкость, с которой можно удалить задержавшиеся загрязнения и легкость очистки кистей после употребления. Установлено, что добавление протеинов к синтетич. латексам сильно повышает стабильность эмульсионных латексных красок при температурных колебаниях, иногда улучшает способность красок к нанесению на поверхность и всегда замедляет осаждение пигментов и облегчает их перемешивание со связующим. Одним из наиболее эффективных протеинов является казеин. М. Г.

8281. Цинковые белила для покрытий. Фулон (Farbenzinkoxyd in der Anstrichtechnik. Foulon A.), Ind. vernice, 1954, **8**, № 11, 299—300 (нем.)

Кратко разбираются вопросы: применения цинковых белил в покрытиях для защиты металлов против атмосферных влияний и коррозии; получения ZnO из Zn-руд, содержащих Pb; цинковые белила на смоляном связующем; образования металлич. Zn- и Pb-мыл, влияния последних на повышение прочности покрытий; дисперсности пигмента и влияния ее на укрывистость, стабильность краски при хранении, блеск покрытий. Б. Ш.

8282. **Производство титановых белил.**— (The production of titanium dioxide.—), Industr. Chemist, 1954, **30**, № 359, 602—608 (англ.)

Приведено описание современного з-да в Англии по произ-ву пигментной TiO_2. Сырьем служит ильменит с приблизительным составом $FeO \cdot TiO_2$. Особенностью з-да является применение нового процесса сульфатнрования. Автоклавы в виде попарно смонтированных котлов загружаются непрерывно, ильменит и олеум поступают по отдельности через трубопровод диам. ~50 *мм* при непрерывном введении тока воды. Т-ра повышается, происходит экзотермич. соединение воды с 20%-ным олеумом и вода почти мгновенно испаряется; получают сухой коричневый порошок сульфата титанила ($TiO \cdot SO_4$), $FeSO_4$ и некоторое кол-во H_2SO_4, р-ция протекает на 96%. Стальные котлы футерованы чугунными плитами, имеют два ряда встречно вращающихся лопастей из W-карбида для нагрузки продукта с обоих концов котла в приемный чан. Преимуществом метода является лучший контроль процесса произ-ва при раздельном поступлении воды и олеума, меньшее распространение кислотных паров и использование меньшей производственной площади. Б. Ш.

8283. **Краски, флуоресцирующие при дневном свете. Шерман** (Daylight fluorescent colors. Sherman L. R.), Amer. Ink Maker, 1954, **32**, № 4, 30—31, 69 (англ.)

Рассматриваются явления люминесценции, фосфоресценции и абсорбции света. Светящиеся графич. краски называют флуоресцентными, подобный состав их не сообщается, но они производятся на основе красочных лаков некоторых красителей; показатели преломления красителя и основы лака должны находиться в соответствующей взаимосвязи. Применяемые пигменты имеют свойство абсорбировать УФ-лучи и через некоторое время испускать поглощенную световую энергию в виде лучей света с такой длиной волны, что они становятся видимыми. Такая флуоресценция происходит как под влиянием солнечного света, так и других источников света. Краски не предназначены для наружного применения в атмосферных условиях, наполнители, или белые непрозрачные, кроющие пигменты ухудшают флуоресценцию или блеск их. В качестве пигментов применяют ортотолуидиновый бензидиновый тонер, литолевый красный и другие, в качестве связующего — литографские полиэфирные лаки и другие связующие. Относительная маслоемкость пигментов составляет 37—40%, уд. вес красочной пасты 1,43—1,47. В зависимости от типа и назначения краски, имеющей печатные свойства, применяют различные связующие и высокодисперсные пигменты. Проведены некоторые наблюдения за поведением и свойствами флуоресцентных красок, которые применяют для графич. и рекламных целей. Б. Ш.

8284. **Изучение и развитие пигментов. Круг** (Erkenntnisse und Entwicklungen bei Farbpigmenten. Krug Rudolf), Polygraph, 1954, **7**, № 24, 1209—1210 (нем.)

Кратко обсуждается зависимость укрывистости красок от их абсорбционных свойств и способности отражать свет, от толщины покрытия; кроющие и лессирующие краски. Б. Ш.

8285. **Алюминиевые краски по дереву. Урех, Дуади** (Aluminium-Anstriche auf Holz. Urech P., Douady P.), Aluminium suisse, 1954, **4**, № 6, 203—208 (нем., франц.)

Преимуществами алюминиевых красок (АК) по дереву перед другими покрытиями на льняном масле являются: повышенная влагостойкость и атмосферостойкость покрытий, защита от тепловых лучей, а также красивый внешний вид. АК рекомендуют в качестве грунтов и покрывных слоев. Известны АК для дерева и других органич. материалов с фунгисидными свойствами, содержащие Cu-нафтенат и хлорфенол. Последний способствует правильной ориентации чешуек алюминиевой пудры в покрытии. Приводятся рецепты лаков. И. А.

8286. **Огнезадерживающие краски.**— (Fire-retardant paints.—), Wood, 1954, **19**, № 6, 263 (англ.)

Кратко рассматриваются три типа огнезадерживающих красок, предохраняющих от огня деревянные конструкции или строения. Первый тип содержит негорючее вяжущее (силикат или фосфат), которое размешивается с инертным пигментом в водн. р-ре. Нанесенные на дерево мягкой породы, эти краски пропитывают поверхностные слои дерева, делают дерево не воспламеняющимся и препятствуют распространению огня по поверхности. На дереве твердых пород создается только поверхностная защита. Второй тип красок содержит органич связующее, напр. алкидные смолы с небольшим содержанием масла. Пигмент содержит окись сурьмы, образующую при нагреве на поверхности паровой слой, препятствующий доступу кислорода и тем самым предупреждающий воспламенение. Третий тип, так называемые набухающие краски могут содержать как органич., так и неорганич. связующее, в состав которых входят в-ва, выделяющие при нагревании негорючие газы. Эти газы вызывают вспучивание краски и образуют на поверхности толстый слой с низкой теплопроводностью, изолирующий поверхность от тепла и огня и препятствующий распространению огня по поверхности. Огнезадерживающие краски не могут защитить от сильного установившегося огня. Т. Ф.

8287. **О лакировании окунанием. Берруто** (Sulla verniciatura ad immersione. Berruto Bartolomeo), Pitture e vernici, 1954, **10**, suppl. al. № 3, 9—12 (итал.)

Описаны методы лакирования изделий окунанием и применяемое оборудование (ванны, транспортеры и перемешивающие устройства), обеспечивающее осуществление операций по лакированию. И. З.

8288. **Технические проблемы в окрасочном цехе. 2. Очистка распылителей. Холс** (Technical problems in the finishing shop. 2. Cleaning spray guns. Halls E. E.), Prod. Finishing, 1954, **7**, № 1, 61—65, 112 (англ.)

Рекомендуется, разобрав распылитель, все его части промыть в р-рителе (напр., смесь сольвент-нафты (70%) с бутилацетатом (30%) годна для многих красок), а узкие каналы очистить жесткой щеткой. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 10621. Б. Б.

8289. **О мастиках для наружных покрытий. Браун** (Some questions about mastic exterior coatings. Browne F. L.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1954, **28**, № 6, 30, 49 (англ.)

Критический разбор целесообразности применения рекламируемой пластич. мастики для наружного покрытия стен жилых домов вместо обычной краски. Т. Ф.

8290. **Полирование мебели нитроцеллюлозными отделочными материалами. Шведов В. Н.,** Деревообрабат. пром-сть, 1955, № 1, 26—28

Подробное описание применяемого обрудования и последовательно проводимых операций отделки мебели

XUM

нитроцеллюлозными лаками: подготовки поверхности, заполнения пор, нанесения лакового покрытия и полировки. Приведены примерные составы отдельных материалов. Применяемые нитролаки содержат смолы: малеиновую и циклогексаноновую. К. Б.

8291. Определение структуры масел и смол спектроскопическим методом. Алере, О-Нилл (The structure of oils and resins: spectroscopy. Ahlers N. H. E., O'Neill L. A.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1954, **37**, № 412, 533—561 (англ.)

Спектры поглощения УФ- и ИК-лучей позволяют производить колич. определение жирных к-т и различных групп в маслах и смолах. Метод спектроскопии применялся для изучения механизма окисления масел и в произ-ве алкидных смол. Приводятся спектры жирных к-т, к-т канифоли, спектроскопич. анализы масел и др. Т. Ф.

8292. Определение размера частиц — 1. Коркоран (The determination of particle size — 1. Corcoran N.), Paint Manufact., 1953, **23**, № 11, 366—368 (англ.)

Общие понятия о полидисперсности частиц пигментов, влиянии формы частиц на свойства пигментов. Методы определения дисперсности: ситовой, седиментация, отмучивание, их достоинства и недостатки. М. Г.

8293. Исследование некоторых физических свойств пигментов. Вильборн, Моргнер (Experimentelle Beiträge zu einigen physikalischen Pigmentuntersuchungen. Wilborn F., Morgner J.), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 1, 3—7 (нем.)

Проведены опыты по определению скорости смачивания, маслоемкости и плотности некоторых пигментов. Пигмент смачивали льняным маслом в спец. приборе. Исследования показали, что скорость смачивания в течение первых 10 мин. почти постоянна. Введение поверхностноактивных в-в ускоряет смачивание пигментов, но не уменьшает маслоемкость при введении неоргánич. веществ. Б. Ш.

8294. Значение и оценка светопрочности пигментов. Смит, Стед (The meaning and assessment of light fastness in relation to pigments. Smith F. M., Stead D. M.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1954, **37**, № 405, 117—130 (англ.)

Для оценки светопрочности рекомендуется применять «синюю шкалу», состоящую из 8 стандартных синих выкрасок (на шерсти), «серую шкалу» —из 5 пар выкрасок различной степени контрастности. В качестве источника света рекомендуется применять закрытую дуговую лампу с угольными электродами. Показана большая разница в светопрочности одних и тех же пигментов, одной и той же конц-ии, но при применении их для окраски разных сред — бумаги (обои), бетона, косметич. продуктов, лент для пишущих машин, ткани (искусств. шелк), поливинилхлоридной пленки и поливинилацетатной эмульсии. Б. Ш.

8295. Оптическая оценка пигментов. I. Постановка вопроса и методы. Арнолд (The optical evaluation of pigments I: Discussion and methods. Arnold M. H. M.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1954, **37**, № 411, 508—512 (англ.)

Непрозрачность и цвет пигментов способствуют укрывистости краски. Рассматриваются вопросы непрозрачности, цвета и красящей силы. Степень насыщенности цвета зависит от правильного соотношения между непрозрачностью и красящей силой пигментов. Обсуждаются методы определения непрозрачности покрытия. Описан быстрый, простой, хотя еще и не вполне совершенный метод, обратный методу определения красящей силы. 1 *г* пигмента затирают с очищенным льняным маслом и прибавляют пигмент — жженую кость до получения цвета, соответствующего стандарту. Последний приготовляют путем затирания с тем же маслом смеси 0,1 *г* жженой кости и 1 *г* TiO_2 рутильной модификации. Степень непрозрачности выражают в *г* черного пигмента, добавляемого к 100 *г* пигмента. Метод вполне пригоден для белых пигментов, но затруднителен для сравнения оттенков окрашенных пигментов, дающих отклонения в цвете. При проведении испытания в затемненном помещении при желтом или красном свете получены хорошие результаты для желтых и светло-красных пигментов при сравнении желто-черных и красно-черных смесей с соответствующими стандартными накрасками, но синевато-красные пигменты дают заниженные значения непрозрачности; темнокрасные, бордовые и каштановые оттенки не определяются. Предположена возможность устранения этих затруднений путем применения соответствующих светофильтров и применения метода для определения зеленых и синих пигментов. Результаты испытаний описаны во 2-й части данного сообщения. Б. Ш.

8296. Об оценке качества антикоррозийных красок по степени их набухания в воде. Бузер (Ist die Wasserquellung von Rostschutzfarben ein Maßstab zur Beurteilung ihrer Qualität? Buser K.), Dtsch. Farben-Z., 1954, **8**, № 12, 471—472 (нем.)

Антикоррозийные краски большей частью применяют для внешних покрытий, в условиях воздействия атмосферной влаги, поэтому они должны быть водостойкими и иметь миним. степень набухания. Определение набухаемости лакокрасочных пленок в воде не может служить оценкой их качества. Для ускоренного испытания качества защитных красок рекомендуется УФ-облучение в течение 10 суток, выдержка в 3%-ном р-ре NaCl в течение 7 суток, промывка водой и перенесение после этого во влажном состоянии в холодильник (т-ра от —30 до —40°, выдержка в течение 3 суток); испытание повторяют 5 раз, общая длительность составляет 100 суток. Б. Ш.

8297 Д. Получение олифы из рыбьих жиров. Фролова Г. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т рыб. пром-сти и х-ва, М., 1955

8298 Д. О влиянии некоторых пищевых приправ на содержание нитрита в консервных лаках. Дрекслер (Über den Einfluss bestimmter Gewürze auf den Nitritgehalt von Pökellaken. Drexler Rudolf.— Diss., Die Lehrkanzel für Eleischhygiene und Tierärztliche Lebensmittelkunde de Tierärztlichen Hochschule in Wien. 1953), Wiener tierärtzl. Monatsschr., 1954, **41**, № 6, 377—378 (нем.)

8299 Д. Исследование влияния условий и отдельных факторов на спектрофотометрические определения печатных красок. Лебедев А. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. полиграф. ин-т, М., 1955

8300 П. Приготовление лаков и флуоресцирующих составов для различных целей и, в частности, для светящихся красок. Пеккери (Préparation de laques et compositions fluorescentes pour applications diverses et notamment peintures lumineuses. Pecquery R. A.). Франц. пат. 1049231, 29.12.53 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 6, 495 (фран.)]

В водн. среде, на холоду высаживают р-р смолы, комбинированной с дисперсией магния и р-ром красителя. В качестве красителя применяют светящиеся составы постоянного и переменного действия. Для высаживания смолы можно применять NH_4Cl. Н. А.

8301 П. Смоляные композиции. Лейкнер (Resinous compositions. Leichner William G.). Пат. США 2698250, 28.12.54

Композиция, применяемая в качестве нескользкого покрытия, состоит из растворенной в органич. р-рителе смеси канифоли и гидроабиетинового спирта, в которой канифоль составляет не менее 50% от веса обоих ком-

понентов, а весовое соотношение канифоль: гидроабиетиновый спирт ≈1 : 1—5 : 1. Я. К.

8302 П. Покрытия на основе сополимеров (Interpolymers and coating compositions comprising same) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 717563, 27.10.54 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2935, 150 (англ.)]

Быстросохнущие, твердые и щелочестойкие покрытия получаются на основе сополимеров сложных эфиров диглицидных эфиров двухатомных фенолов и жирных к-т растительных масел, преимущественно льняного, а также соевого, саффлорового, дегидратированного касторового, как таковых и в смеси их с тунговым. Приведены отдельные рецептуры с применением небольших кол-в нафтенатных сиккативов. К. Б.

8303 П. Цветостойкий состав для термоэлементов. Бронстейн (Nondiscoloring thermocoupling compound. Braunstein Morris) [The Sheffield Bronze Paint Corp.]. Пат. США 2676935, 27.04.54

Цветостойкий состав для термоэлементов содержит кумарово-инденовую смолу с добавками (в % от веса смолы) 7,5—12 нейтр. парафинового воска, 0,5—1,0 TiO_2 и 0,5—1,0 алюмосиликата. Указанная смесь разбавляется уайт-спиритом до консистенции, позволяющей производить перетир на обычном оборудовании, применяемом в лакокрасочной промышленности. К. Б.

8304 П. Усовершенствованный способ получения покрытия, стойкого к истиранию (Procédé perfectionné de production d'un revêtement résistant à l'abrasion) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1049372, 29.12.53 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 5, 412 (франц.)]

10—50 вес.% сополимера, полученного при эмульсионной полимеризации 50—90% хлорвинила с соответствующим кол-вом (50—10%) винилиденхлорида (сополимер имеет вязкость 2%-ного р-ра в ортодихлорбензоле 0,9—1,4 *спуаз* при 120°), смешивают с 50—90% высыхающего растительного масла и с 5—200% летучего органич. р-рителя (вызывающего набухание сополимера, но не растворение и не желатинизацию его). После набухания сополимера смесь растирают до полной гомогенности. Н. А.

8305 П. Новый способ покрытия. Дриш (Nouveau procédé d'enduisage, de badigeonnage, etc. Drich N.). Франц. пат. 1042457, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9635 (нем.)]

Патентуется способ покрытия производными целлюлозы, образующими с металлами нерастворимые соли, такими как карбоксиметилцеллюлоза. Для этой цели применяют дисперсии безводн. солей (напр., прокаленного при 400—700° в течение 0,5—2 час. $Al_2(SO_4)_3$, Pb-формиата, станнатов) в водн. р-рах производных целлюлозы. Р-ры в процессе переработки являются стабильными, а при нанесении на ткань или другие поверхности при высыхании становятся нерастворимыми. Н. А.

8306 П. Способ получения силиконовых лаков. Ницше (Verfahren zur Herstellung von Silikonlacken. Nitzsche Siegfried) [Rudolf Decker und Hellmuth Holz]. Пат. ГФР 873433, 13.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 1, 204 (нем.)]

Соединение типа CH_3SiCl_3 и $(CH_3)_2SiCl_2$ обрабатывают щелочью в кол-ве, недостаточном для полноты р-ции; продукт р-ции частично омывают водой или водн. HCl, также не вводя всего необходимого кол-ва к-ты, после чего полученный продукт экстрагируют р-рителем, не смешивающимся с водой, напр. толуолом, и затем доводят р-цию до конца. Н. А.

8307 П. Способ получения растворов полиамидов. Крумбейн (Verfahren zur Herstellung von Polyamidlösungen. Krumbein E.) [Kalle und Co. A.-G.]. Пат. ГФР 908067, 6.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9153 (нем.)]

Способ получения р-ров полиамидов отличается тем, что в качестве р-рителя применяют трихлорэтанол в смеси со спиртами и (или) хлорированными углеводородами, или хлоралгидрат в смеси с трихлорэтанолом и (или) спиртами и (или) хлорированными углеводородами. Пример: 60 ч. трихлорэтанола смешивают с 40 ч. хлороформа и в этой смеси растворяют 15% полиамида, полученного из гексаметилендиамина и адипиновой к-ты. Пленки, полученные из этого р-ра, прозрачны. Н. А.

8308 П. Связующее. Шленкер (Bindemittel. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich]. Пат. ГДР 4146, 28.09.53

Патентуется способ изготовления связующего для лаков, красок, замазок, клеев, пластич. масс и т. п., отличающийся тем, что к исходным материалам или позднее, после их растворения в р-рителях, добавляют смолы, описанные в пат. ГДР 3931 (см. РЖХим, 1956, 2375). Кол-во добавляемой смолы может колебаться, но должно быть невелико по сравнению с кол-вом связующего. Введение 5% смолы от веса связующего повышает водо- и щелочестойкость указанных материалов, сокращает время их высыхания, позволяет снизить кол-во сиккативов или не вводить их совсем, сообщает невысыхающим в-вам способность высыхать. М. Г.

8309 П. Покрытия по стеклянному волокну ненасыщенными полисилоксанолатами и применяемые при этом материалы. Бифелд (Coating glass fibers with unsaturated polysiloxanolate and article produced thereby. Biefeld Lawrence P.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2683097, 6.07.54

Состав, улучшающий адгезию смоляных материалов к стеклянному волокну, содержит водорастворимую соль полисилоксанолата, в котором минимум одна органич. группа имеет 1—5 атомов С с прямой цепью и минимум одна органич. группа имеет 2—5 атомов С с прямой цепью и ненасыщ. связью между атомами С. К. Б.

8310 П. Процесс получения алкидных смол, модифицированных маслами (Process for the preparation of oil-modified alkyd resins) [British Industrial Plastics, Ltd]. Англ. пат. 707002, 7.04.54 [Plastics, 1954, 19 № 204, 244 (англ.)]

Метиловый сложный эфир, многоосновная к-та и насыщ. многоатомный алифатич. спирт взаимодействуют одновременно, с образованием теплостойкого пленкообразующего в-ва, обладающего хорошей растворимостью в ряде р-рителей, светлым цветом, светостойкостью и пригодного для изготовления эмалей, лаков и типографских олиф. К. Б.

8311 П. Состав для окраски стен и потолков. Хорст-Прагер (Procédé pour obtenir un produit pour le revêtement et la décoration des murs et plafonds et antres surfaces. Horst Prager J.). Франц. пат. 1064327, 12.05.54 [Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 1, 22—23 (нем.)]

Состав состоит из смеси целлюлозы, окрашенной анилиновым красителем, с трехкратным кол-вом жидкой пасты, которая с просушенной целлюлозой образует покрывной материал. Жидкую пасту получают растворением ZnO и муки Юкка (Yuccamehl) в воде при 60° с последующей добавкой хлористого кальция и разбавлением водой, содержащей незначительное кол-во буры. Н. А.

8312 П. Стабилизация латексных красок при замерзании. Геринг (Freeze stabilized latex coatings. Gehring Harvey T.) [The Sherwin—Williams Co.]. Пат. США 2683699, 13.07.54

Метод стабилизации эмульсионных сополимеров, предназначенных для изготовления латексных красок и состоящих из ароматич. винильных соединений с

XUM

одной ненасыщ. группой и конъюгированных диолефинов, заключается в диспергировании в латексных красках 1—15% водорастворимых соединений, содержащих уреидные кольца R'NHC(O)NHR'', где R' и R'' могут быть H, OH, или радикалами: алкокси- или алкилрадикалами, с содержанием атомов C не более 4 каждый и более 5 в сумме. К. Б.

8313 П. Покрытия для дерева. Бадинер (Wood-coating composition. Budner Anton E.) [S. C. Johnson and Son, Inc.]. Пат. США 2676893, 27.04.54

Пленкообразующий состав для обработки поверхности дерева представляет собой эмульсию воды в масле и содержит (в вес.%): 2,25—7 воска, 1,25—5 диметилполисилоксана (с вязкостью в пределах 100—30 000 *сст* при 25°), 10—20 воды, эмульгированной в виде капелек, покрытых воском, и в качестве основной массы — р-ритель, имеющий анилиновую точку в пределах от —5,5 до +45°, т. кип. 87,7—232° и состоящий из углеводородов, простых эфиров, хлорированных углеводородов или их смесей. К. Б.

8314 П. Способ производства пигментных материалов. Салливан (Pigment materials and process of producing same. Sullivan Roy W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 504815, 3.08.54

Способ получения пигментных материалов, пригодных для получения гомог. смеси пигмент — связующее путем простого смешивания их со связующим состоит в том, что к пигменту добавляют ~0,05—2% органич. основания, содержащего не менее одной основной N-содержащей группы и не менее одной алифатич. группы с открытой цепью (напр., монобутиламин). Пигментную смесь подвергают сухому размолу, порошкообразный материал содержит частицы с размером ⩽15 μ. Б. Ш.

8315 П. Способ производства TiO_2. Шауман (Titanium dioxide pigment production. Schaumann Holger H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 506613, 19.10.54

Способ произ-ва TiO_2 состоит в быстром (0,01—5 сек) взаимодействии паров $TiCl_4$ с O_2-содержащим газом при 800—1350°, в присутствии 0,05—10% паров H_2O (по объему, считая на общий объем реагирующего газа) или H_2 или водородсодержащего газа, образующих при окислении пары H_2O в пределах того же кол-ва; газ предварительно нагревают до т-ры ⩾350°. При быстром удалении продукта из реакционной зоны получают пигмент со средним размером радиуса частиц 0,5—5 μ. Б. Ш.

8316 П. Покрытия, содержащие в качестве пигментов силикат магния. Балацса (Coating compositions containing magnesium silicate pigments. Balassa Ladislaus) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 504813, 3.08.54

Патентуется состав покрытия, в который входят масляно-смоляное связующее, напр., полиэфирные смолы, р-ритель и пигмент, который содержит ⩾50% Mg-силиката, талька или асбеста, прокаленных при 800—1500° до полного удаления гидратной и кристаллизационной воды. Б. Ш.

8317 П. Способ получения красной окиси железа с высокой интенсивностью цвета. Нопонен (Red iron oxide of high color purity and process of making same. Noponen George E.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2665193, 5.01.54

Способ получения красной Fe_2O_3 с высокой степенью чистоты цвета, состоящей из преобладающего кол-ва округленных частиц, видимых при увеличении в 1200 раз. Ее получают образованием суспензии (шламма), содержащей однородные, небольшие частицы водн. Fe_2O_3, в присутствии постоянного небольшого избытка свободной, не реагирующей соли Fe(3+) одновалентного аниона. Суспензию (шламм) непрерывно нагревают в присутствии той же соли до постоянного цвета. Осадок пигмента отделяют промывают и сушат. Б. Ш.

8318 П. Получение прозрачного порошкообразного железоокисного пигмента. Маркот, Каувенберг, Ламанна (Powdered transparent iron oxide pigments. Marcot Guy C., Cauwenberg Winfred J., Lamanna Stephen A.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508315, 21.12.54

Способ получения прозрачного железоокисного пигмента в виде порошка со средним размером частиц кристаллич. Fe_2O_3 <0,1 μ, состоит в том, что водн. р-р Fe^{3+}-соли прибавляют к водн. р-ру щелочи (⩾100% стехиметрич. соотношения) при 40—95°, нагревают при этой т-ре в течение ⩾15мин., промывают тонкодисперсную Fe_2O_3 до содержания водорастворимых солей <1% и сушат пигментную пульпу при т-ре ~140° до влажности <5—7%. Дискретные частицы пигмента сочетаются с анионом (0,5, но ⩽1%), защищающим их от агломерирования, путем покрытия 10—100% этих частиц в-вом, состоящим из органич. карбоновой к-ты с 10—22 атомами C и высших эфиров этой к-ты. Б. Ш.

8319 П. Наполнитель для поливинильных смол (Filling agents for suspensions of polyvinyl resins in a plasticizing agent) [Diamond Alkali Co.]. Англ. пат. 713905, 18.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2919, 698 (англ.)]

$CaCO_3$ может быть применен как наполнитель в пластизолях и органозолях без увеличения их вязкости. Частицы наполнителя покрываются смесью хлорированного парафина с содержанием 35—70% Cl и канифоли или жирных к-т с коэфф. омыления 150—200 и их эфиров. Содержание наполнителя в готовом продукте 30—40%. Б. Ш.

8320 П. Новое покрытие для дерева, штукатурки, камня. Узо (Nouvel enduit applicable sur bois, plâtre apprêté, pierre et autres. Ouzeau R.).Франц. пат. 1045536, 26.11.53 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 5, 410 (франц.)]

Состав для покрытий состоит из смеси производного целлюлозы, продукта на основе высыхающего масла и наполнителя (силиката магния). К хорошо перемешанной и перемолотой до коллоидального состояния смеси добавляют р-ритель для разжижения до рабочего состояния. Н. А.

8321 П. Улучшение качества шпаклевок для металла, в частности автомобильных. Хиаз (Perfectionnements apportés aux mastics-enduits pour tôleries et nottamment á ceux pour carrosserie automobiles. Hiaaz G.). Франц. пат. 1050780, 11.01.54 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 7, 579 (франц.)]

В шпаклевки (главным образом, нитроцеллюлозные) вводят такие в-ва, как асбест, хлопковое или конопляное волокно или стеклянная вата. Такие составы значительно легче выравнивают глубокие дефекты поверхности. Н. А.

8322 П. Флуоресцирующая композиция и процесс ее получения. Гонт (Composition fluorescente et son procédé de fabrication. Gaunt T. N.) [John Waddington Ltd]. Франц. пат. 1065400, 24.05.54 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 10, 833 (франц.)]

В водн. щел. р-ре растворяют (или диспергируют) алкидную смолу или смесь алкидных смол и краситель или пигмент, обладающий флуоресцирующими свойствами при применяемой конц-ии. Добавляют р-р, способный осадить окрашенную или пигментированную смолу (напр., раствор соли алюминия), и отделяют осадок. Т. Ф.

8323 П. Водные пигментные пасты (Manufacture of acqueous pigment pastes) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 718374, 10.11.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2932, 1483 (англ.)]

Улучшен процесс получения водн. пигментных паст, применяемых для покрытий и типографских красок, описанный в англ. пат. 13422 (1913 г.). Способ состоит в получении паст с высокой вязкостью при добавлении в-в, образующих с водой к-ты, к жидкой пигментной пасте, пептизированной 1% мыла. Фталевый или малеиновый ангидриды пригодны в качестве кислотообразующих в-в. Процесс применяется для хромовых, *азо-* и фталоцианиновых пигментов. Б. Ш.

8324 П. Огнестойкий материал для покрытия. Сакурай, Идзуми (Fire-resistant coating material. Sakurai Takakage, Izumi Tomio). Япон. пат. 5330, 16.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11813 (англ.)]

Смесь (в частях) из 25 конденсата $(NH_2)_2CS$ с CH_2O, 10 фосфата мочевины, 2,5 10%-ного водн. р-ра NH_4Cl нагревают при 100°. 15 ч. полученного продукта смешивают с 25 ч. указан. конденсата, 5 ч. Al_2O_3, 10 ч. CH_3OH и 2,5 ч. 10%-ного р-ра NH_4Cl для получения материала для покрытия. Б. Б.

8325 П. Краски и чернила, флуоресцирующие при дневном свете. Уорд (Pigments fluorescents á la lumière du jour, ainsi qu'encres, peintures et compositions de revêtement analogues. Ward Henry G.). [Coates Brothers and Co., Ltd]. Франц. пат. 1054009, 8.02.54 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 8, 650 (франц.)]

Красочный состав представляет собою р-р твердых флуоресцирующих красящих в-в в прозрачной, практически бесцветной термопластичной смоле или полимере (сополимере). Б. Ш.

8326 П. Бактерицидные и инсектицидные лаки и краски. Поюровский (Peintures et vernis insecticides. Pojurowski L.). Франц. пат. 1050895, 12.01.54 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 7, 580 (франц.)]

Составные части лака или краски подбираются с таким расчетом, чтобы после высыхания пленка сохраняла достаточную пористость, которая позволила бы активно действующему инсектициду просачиваться на поверхность под действием силы обусловливаемой полярностью одной из составных частей краски (напр., скипидара или бутанола). Необходимая пористость достигается путем введения таких наполнителей (способных играть и роль пигментов), как естественные или искусств. силикаты небольшого уд. веса. Н. А.

8327 П. Ускорение роста молекул высыхающих масел. Кауфман (Verfahren zur Beschleunigung der Molekülvergrößerung trocknender Öle. Kaufmann Hans P.). Пат. ГФР 904231, 15.02.54 [Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 3, 88 (нем.)]

Способ ускорения роста молекул высыхающих масел, напр. льняного, тунгового, ойтисикового, нагреванием в присутствии небольших кол-в металлсодержащих порфиринов, преимущественно гемина. И. Ш.

8328 П. Смягчающая и огнестойкая композиция для покрытия, метод ее применения к целлюлозным материалам и изделия из нее. Клейн, Керган (Softener and flame-resistant coating composition, method of its application to cellulosic materials and the article produced thereby. Klein David X., Curgan Mark N.) [Heyden Chemical Corp.]. Пат. США 2692203, 19.10.54

Комбинированная смягчающая и огнестойкая композиция для покрытия состоит из продукта р-ции (проведенной при т-ре 130—160°) амида двухосновной к-ты, окиси фосфорного соединения, содержащего водород, многоатомного спирта, обладающего смачивающими свойствами. Т. Ф.

8329 П. Метод травления и шпаклевки дерева. Берглунд (Method of staining and filling wood. Berglund Orion William) [Chadeloid Corp.]. Пат. США 2691564, 12.10.54

Композиция, служащая одновременно протравой и порозаполнителем для дерева, состоит из следующих ингредиентов (в вес. ч.): 373 бутилового спирта, 685 шеллака, растворенного в бутиловом спирте, 2100 кремнезема с величиной частиц не более 44 μ, 870 талька и концентрата краски, состоящей из органич. кислого красителя, растворенного в смеси метиловых эфиров этилен- и диэтиленгликоля в кол-ве 3—10 вес.% от наполнителя. При применении композиции, избыток ее механически снимается с поверхности дерева. Т. Ф.

8330 П. Способ получения покрытий из виниловых полимеров. Вер (Verfahren zur Herstellung von Flächenerzeugnissen aus Vinylpolymerisaten. Wehr Wilhelm) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 899408, 10.12.53 [Kunststoffe, 1954, **44**, № 4, 164—165 (нем.)]

Мягкие полимеры наносят на искусств. кожу или другую поверхность кистью, вальцеванием или на лакировальной машине. Размер частиц в пасте при этом не должен превышать 5 μ. Более жесткие полимеры обрабатывают в горячем виде на вальцах или шнекпрессах и затем получают пленки на каландрах. Густые тестообразные массы переводят в свободные пленки или наносят на поверхность без предварительной желатинизации непрерывным способом, пропуская на вальцах, обогреваемых до 120—200°. В отдельных случаях бывает достаточно нагревать вал, прилегающий к подающему бункеру, до 100°, а противоположный до 120°. Н. А.

8331 П. Способ получения мраморных узоров на панно из фанеры, ткани, стекле и подобных материалах. Берне, Берне (Procédé d'impression permettant d'obtenir une décoration marbrée sur tissus, panneaux de bois, vitres, etc... Berné G., Berné J.). Франц. пат. 1040537, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9662 (нем.)]

На поверхность воды или 10%-ного р-ра щел. гипосульфита распыляют эмалевую краску, разб. скипидаром, спиртом или ацетатами; при распределении ее по поверхности образуется мраморный рисунок. В состав погружают окрашиваемые материалы, воспринимающие мраморные узоры, остающиеся на них после высушивания. Б. Ш.

8332 П. Способ обработки полированных окрашенных поверхностей составами на основе силикона. Перо, Дюмулен (Procédé de traitement de surfaces peintes, lustrées au moyen de compositions à base de silicones. Peyrot Pierre P., Dumoulin Louis J.) [Société des Usines Chimiques, Rhone-Poulenc]. Франц. пат. 1049640, 30.12.53 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 5, 410 (франц.)]

Способ обработки окрашенных поверхностей, главным образом автомобильных кузовов, предназначенных для полировки органополисилоксанами, состоит в том, что поверхности обрабатывают составом, содержащим по крайней мере один абсорбент и р-ритель полисилоксана и, желательно, водн. эмульгатор, способствующий поддержанию состава в гомог состоянии, повышающий его активность и упрощающий его применение. Н. А.

8333 П. Композиция для очистки поверхности от ржавчины и старого лака. Тримейн (Cleansing composition for rusr-stained, lacquered surfaces. Tremaine Breckinridge K.) [E. I. Du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 495922, 8.09.53

Композиция для очистки состоит из 10—50 вес. ч. щавелевой к-ты (ди-гидрата) и из 90—50 вес. ч. мягчителя, состоящего из частично сульфированного насыщ. алифатич. углеводорода с не менее чем 16 атомами С в молекуле (сульфировано 10—50% общего кол-ва углеводорода). В среднем берут 25 вес. ч. щавелевой к-ты (ди-гидрата) и 75 ч. мягчителя, состоящего в основном из эквимолекулярной смеси сульфированного и не сульфированного алифатич. углеводородов. Оба углеводорода насыщ., с длиной цепи 16—26 атомов С в молекуле. Т. Ф.

8334 П. Обработка растворителем покрытой регенерированной целлюлозной пленки. Дауд (Method of solvent treating a coated regenerated cellulose film. Dowd Laurence E.) [Transparent Package Co.]. Пат. США 2702254, 15.02.55

Способ обработки регенерированной целлюлозной пленки с воскообразной, водонепроницаемой, отталкивающей печатные краски поверхностью, покрытой полимеризованной смесью, содержащей сложные эфиры жирной к-ты высыхающего масла и продукта р-ции эпихлоргидрина с дифенолом и воскообразный материал в кол-ве до 10% к весу полимеризованной смеси, с целью придать этой пленке восприимчивость и адгезию к печатным краскам. Способ состоит в обработке пленки летучим р-рителем воскообразного материала при т-ре выше т-ры плавления этого материала в течение времени, достаточного для удаления воскообразного материала только из поверхностного слоя с последующим удалением р-рителя. Приведена схема установки непрерывного действия для указанной обработки пленки. И. Ш.

8335 П. Получение краски для полиграфических или подобных целей. Матхур (Manufacture of inks for printing or the like. Mathur). Инд. пат 48094, 10.53 [J. Scient. and Industr. Res., 1953, **12**, № 12, 575 (англ.)]

Способ получения краски состоит в диспергировании жирных к-т, получаемых из соапстока хлопкового масла в таком связующем, как, напр., льняное масло. Б. Ш.

8336 П. Печатание типографскими красками, флуоресцирующими при дневном свете. Сунцер, Сунцер (Daylight fluorescent printing. Switzer J. L., Switzer R. C.). Англ. пат. 713073, 4.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2922, 880 (англ.)]

Улучшенный способ печатания при помощи типографских красок, флуоресцирующих при дневном свете, состоит в том, что поверхность, на которую будет наноситься краска, предварительно покрывают слоем клеящего в-ва, в качестве которого лучше всего применять эмульсии полимеризационных смол, но также можно применять щел., казеиновые или водн. синтетич. клеи. Рекомендуются красители по англ. пат. 672763, они могут применяться вместе с прозрачными смолами. Б. Ш.

См. также: 8103, 8182, 8184, 8216, 8219, 8231, 8232, 8243, 8254, 8741—8745

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

8337. Расширение области изучения углеводов древесины. Говард (Expanding the horizons of wood carbohydrates. Howard E. J.), Pulp and Paper Mag Canada, 1953, **54**, № 5, 116—120 (англ.)

Из общего кол-ва углеводов в холоцеллюлозах 15—20% являются углеводами, сохранение которых в целлюлозе нежелательно для бумажного произ-ва. Удаление их из холоцеллюлозы повышает выход целлюлозы. Указаны вопросы, по которым проводится научно-исследовательская работа (изучение выхода углеводов при варках древесины канадских пород, определение возможного выхода целлюлозы для бумаг и для хим. переработки, исследование низкотемпературных (100—110°) варок при повышенной щелочности варочной жидкости; изучение типовых целлюлоз для бумаг и облагороженных целлюлоз (характер углеводов, степень полимеризации (СП) их, распределение углеводов в клеточной стенке с применением методов хроматографии, изучение срезов в УФ-свете, изучение СП фракций целлюлозы). Отмечено значение работы по биохим. синтезу целлюлозы с применением изотопа C^{14}, по изучению р-ций окисления целлюлозы в различных условиях, с применением различных ингибиторов, по изучению причин, вызывающих снижение степени белизны различных сортов целлюлозы при хранении. Исследуется поведение углеводов древесины при сульфитной варке (в пределах т-ры варки до 150°). Метод определения содержания α, β и γ-целлюлоз в сочетании с определением СП сохраняет свое значение. Исследованию подлежит взаимодействие углеводов и р-ров щелочи при высоких конц-иях (до 30%) и при т-рах от —10 до 300°. Указаны актуальные вопросы в области вискозного произ-ва (исследование природы набухания целлюлозы в щелочах, влияния гемицеллюлоз, растворенных в щелочи, на удаление гемицеллюлоз из целлюлозы; изучение механизма старения алкалицеллюлоз, ускоряющего действия катализаторов марганца и кобальта). Интересно изучение действия 17%-ных р-ров щелочи при 170—180° на целлюлозу, которые действуют и на целлюлозу и на гемицеллюлозу. Значительно больше внимания надо уделить изучению взаимодействия углеводов с водой, изучению природы поверхности целлюлозы (является ли она гидрофильной или гидрофобной). При т-рах выше 100° в присутствии воды углеводы древесины начинают гидролизоваться на к-ты и углеводы с меньшей СП. Эта р-ция изучается в пределах 100—300°. М. Б.

8338. Нестойкие компоненты древесины эвкалипта *Eucalyptus regnans* F. Muell. Часть III. Метанольная экстракция при повышенной температуре. Стюарт (The non-resistant components of the wood of *Eucalyptus regnans* F. Muell. Part III. Methanol extractions at elevated temperatures. Stewart C. M.), Holzforschung, 1954, 8, № 3, 71—77 (англ.; резюме нем.)

Для выяснения природы неустойчивых полисахаридных компонентов древесины эвкалипта изучена метанольная фракция, полученная при обработке древесины метанолом при 150°. Установлено, что скорость извлечения лигнина в этих условиях подчиняется «замедленной» р-ции первого порядка $V = dx/dt = k_r[(a-x)/(1+bx)]$, где a — исходное кол-во в-ва, подвергающегося изменению, x — кол-во в-ва, подвергнувшееся изменению за время t, b — коэфф. замедления, k_r — константа скорости. Температурная константа этой р-ции $Q_{10} = k_r(150°)/k_r(140°) = 1{,}53$. Низкий температурный коэфф. указывает на то, что механизм извлечения лигнина заключается не только в хим. процессах, но частично и в физ. Возможно, напр., что имеет место процесс активированной диффузии. Практически весь лигнин древесины может быть извлечен метанолом при 150° за 490 час., причем образующаяся уксусная к-та играет роль мягкого гидролизующего агента. Кол-во лигнина, определенное по методу Класона, меньше истинного кол-ва лигнина в древесине эвкалипта в среднем на 18% вследствие частичной растворимости его в 72%-ной H_2SO_4. Одновременно с лигнином при метанольной экстракции древесины расщепляются и переходят в р-р полисахариды. В древесине эвка-

липта содержится до 14% полисахаридов, неустойчивых к действию метанола при 150°. 5% в-в быстро отщепляется от неустойчивых и от устойчивых полисахаридов с переходом в р-р. Среди них найдены ксилоза, уроновые к-ты, галактоза, а также уксусная к-та из ацетильных групп. Остальные 9% неустойчивых полисахаридов легко отделяются от устойчивых полисахаридов и лишь медленно отщепляются из комплекса, связывающего их с лигнином. Постепенно при нагревании с метанолом они отщепляют ацетильные группы, остатки уроновых к-т и, возможно, галактозу и ксилозу. Изученные факты являются косвенным доказательством существования хим. комплекса лигнин-глюкозан-уронид. Части I, II см. РЖХим, 1955, 9615, 9616. Е. К.

8339. Использование древесных и сельскохозяйственных отходов в производстве пластиков. Суббарао (Use of wood waste and agricultural residues in the manufacture of plastics. Subba Rao T. V.), Indian Pulp and Paper, 1954, **9**, № 6, 313—320 (англ.) Обзор. Библ. 44 назв. Л. М.

8340. Пиролиз смолистой древесины и канифольно-скипидарные продукты. Софианопулос (Pyrolysis and naval stores. Sofianopoulos A. J.), J. Chem. Educ., 1953, **30**, № 6, 306—310 (англ.) Обзор. Библ. 48 назв. Н. Р.

8341. Исследование углеводов, образующихся при предварительном гидролизе древесины различных древесных пород методом хроматографии на бумаге. Витвер (Papierchromatographische Untersuchung der bei der Vorhydrolyse verschiedener Holzarten auftretenden Kohlenhydrate. Wittwer Rudolf), Faserforsch und Textiltechnik, 1955, **6**, № 2, 58—62 (нем.; резюме русс., англ.)

Образцы измельченной воздушно-сухой древесины подвергали в мягких условиях предварительному гидролизу 0,1 н. HCl, в продолжении 6 час. После отделения HCl углекислым серебром и уроновых к-т анионообменной смолой методом хроматографирования на бумаге (в р-ре смеси бензола-бутанола-пиридина и воды) доказано наличие в гидролизате древесины разных пород одних и тех же моносахаридов в различных соотношениях. В гидролизате древесины бука и тополя найдены соединения, состоящие из остатков ксилозы и уроновых к-т, в гидролизатах сосны и ели этих соединений очень мало. Н. Р.

8342. О пропитке древесины в США. Клем (Litt om impregnering av trevirke i USA. Klem Gustav G.), Norsk skogind., 1955, **9**, № 1, 25—27 (норв.; резюме англ.)

Приведены масштабы пропитки древесины в США и применяемые методы. Пропитка производится преимущественно под давлением креозотом, смесями нефтяных масел, пентахлорфенола и креозота, хлористым цинком. Рассмотрены вопросы организации пропитки древесины, используемой в хозяйстве фермеров, и постановка научно-исследовательских работ по защитной пропитке древесины. Э. К.

8343. От пропитки сосны до окраски березы. Киселев (Du pin pétrifié au bouleau de couleur Kissélév I.), Rev. internat. bois, 1954, **21**, № 190, 53—55 (франц.)

Описаны работы, проводившиеся в СССР П. Захаровым (П. С. Захаров. Применение сосущей силы кроны для сушки и пропитки древесины, Гослесбумиздат, 1952, 1954), по пропитке древесины на корню в целях ее окраски, консервирования и придания огнестойкости. Н. Р.

8344. Водорастворимые простые эфиры целлюлозы. Получение, свойства и области применения. Юлландер (Vattenlösliga cellulosaetrar —framställning, egenskaper och användningsområden. Julland er Ingvar), Svensk kem. tidskr., 1953, **65**, № 11, 223—240 (швед.)

Приведены данные о свойствах (в частности, вязкость р-ров, поверхностное натяжение, способность к пленкообразованию и старение р-ров), способах получения, а также главнейших областях применения простых эфиров целлюлозы. М. Н.

8345. Производство сульфитной целлюлозы и сохранение естественных сырьевых ресурсов. Роджерс (The sulphite pulping industry and conservation of natural resources. Rogers Charles E.), Pulp. and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 2, 55—57 (англ.)

Отмечается необходимость сохранения древесины и других природных продуктов, в частности серы и нефти, расходуемых при произ-ве сульфитной целлюлозы. Большие кол-ва органич. в-в вместе с значительными кол-вами извести и серы удаляются с отработанными щелоками. Напр., в США с отработанными щелоками теряется 8,5% добываемой ежегодно S. Отработанные щелока должны сжигаться, щел. основания, а также магниевые и S регенерироваться. З-ды Лонгвью (шт. Вашингтон), перешедшие в 1949 г. на приготовление варочной к-ты с магниевым основанием, улучшили результаты варок и понизили стоимость целлюлозы. Практически расход химикалий на 1 *т* в этих условиях составляет: MgO ~11,5 *кг* и серы ~38,5 *кг*. М. Б.

8346. Соломенная целлюлоза, полученная по бисульфитному способу. Мартон (Kalciumbiszulfitos feltárású szalmacellulóz. Marton Istvánné), Papir- és nyomdatechn., 1953, **5**, № 5, 129—132 (венг.)

Целлюлоза для произ-ва оберточной бумаги получается по бисульфитному методу. Из-за малого уд. веса соломы использование емкости аппарата по сравнению с использованием емкости при загрузке древесиной снижается. При высокой конц-ии SO_2 в варочной к-те получают целлюлозу, при низкой — полуцеллюлозу. Целлюлоза содержит 83—84% α-целлюлозы, 5,6% лигнина. При отбелке ее качество значительно улучшается. Произ-во соломенной целлюлозы по данному методу возможно на имеющихся целлюлозных предприятиях, после оборудования цехов для подготовки соломы. Г. Ю.

8347. Получение сульфитной кислоты в барботажной колонне с наклонными ситчатыми тарелками. Кузьминых И. Н., Слотвинский Н. П., Розанов С. Я., Бум. пром-сть, 1954, № 10, 5—7

Взамен башен конструкции Гиллера, применяемых в настоящее время для поглощения SO_2 из газов колчеданных или серных печей известковым или известково-магнезиальным молоком, для приготовления сульфитной к-ты предлагаются башни с наклонными ситчатыми тарелками. При проведении полузаводских испытаний барботажной колонны с наклонными ситчатыми тарелками показано, что колонна этого типа способна бесперебойно работать на суспензии и не забиваться осадками. По всем показателям она представляет большой интерес для пром-сти. Приведены схемы работы колонны и опытной установки. А. К.

8348. Сульфатная варка с большим расходом щелочи. Симкин Г. Э. Бум. пром-сть, 1954, № 4, 18—19

При варке сосновой щепы с целью выяснения оптимальных условий получения высококачественной сульфатной целлюлозы с высоким содержанием α-целлюлозы наилучшие результаты были получены, когда варка велась при 150°, в течение 2 час., причем кол-во активной щелочи равнялось 50% от веса древесины, сульфидность щелока 25,5%, гидромодуль 7, конц-ия щелочи 72 *г/л*. Полученная в этих условиях целлюлоза содержала 94,72% α-целлюлозы, 5% лигнина и ~5% пентозанов, ее жесткость 118. Она пригодна для изготовления высших сортов технич. бумаги, в том числе и изоляционной. А. К.

XUM

8349. **Сравнение сульфитной и сульфатной целлюлозы. Гирц** (En jämförelse mellan sulfit- och sulfatmassa. Giertz Hans Wilhelm), Svensk papperstidn., 1953, **56**, № 23, 893—899 (швед.; резюме англ.)

Рассматриваются различия в содержании пентозанов, устойчивых пентозанов, в набухании, поведении при размоле, механич. прочности бумаг, непрозрачности и растворимости. Приведены гипотезы, в частности гипотеза Маккинея, согласно которой в процессе сульфатной варки образуются эфирные связи в гемицеллюлозных фракциях (некоторые виды новых связей образуются в стенках волокна), чем и объясняется более высокое содержание пентозанов в сульфатной целлюлозе, ее пониженная способность к набуханию, трудность размола, повышенная прочность вырабатываемых бумаг и меньшая пригодность для хим. переработки.. Э. Н.

8350. **Прогресс в процессе щелочной варки целлюлозы в 1953 г. Стоун** (Progress in alkaline pulping—1953. Stone J. E.), Tappi, 1954, **37**, № 10, 70A, 72A, 74A, 76A, 78A, 80A, 82A, 84A, 86A, 88A, 90A, 92A (англ.)

8351. **Производство древесной полуцеллюлозы и целлюлозы с высоким выходом. Розенбергер Н. А.**, Бум. пром-сть, 1954, № 11, 5—9

При исследовании зависимости выхода целлюлозы и содержания в ней лигнина от кол-ва активной щелочи при сульфатной варке хвойной и лиственной древесины установлено, что при малых кол-вах активной щелочи связи между клетками не разрушаются, древесина сохраняет форму щепы и получается продукт с содержанием лигнина 29—23%, называемый полуцеллюлозой. При увеличении активной щелочи происходит уменьшение непровара. Увеличивается выход целлюлозы, содержание в ней лигнина уменьшается (ниже 10%). При исследовании механич. свойств полуцеллюлозы и целлюлоз, получаемых с высоким выходом, установлено, что полуцеллюлозы из лиственных пород наиболее пригодны для изготовления гофрированных слоев тарного картона; целлюлоза с высоким выходом из хвойной, лиственной и смешанной древесины является хорошим полуфабрикатом для изготовления гладких слоев тарного картона. Оба эти полуфабриката могут быть получены при сульфатной варке, моносульфитной и водной. Приведены различные режимы варок, по которым в производственных условиях получаются полуцеллюлоза и целлюлоза с высоким выходом. А. К.

8352. **Исследования в области химии древесины, проводимые научно-исследовательским институтом в Онтарио. Часть I. Маршалл** (Wood chemistry research at the Ontario research foundation. Part I. Marshall H. Borden), Canad. Chem. Process., 1954, **38**, № 13, 92—95 (англ.)

Описаны работы по использованию отработанных сульфитных щелоков (СЩ). Для получения дубителей в лигносульфоновые к-ты вводятся дополнительные фенольные группы путем хлорирования с последующим омылением щелочью или же прямой конденсации отработанных СЩ с фенолом. Конденсация проводится под давлением при нагревании, причем катионы предварительно удаляются из СЩ анионообменными смолами. Дубящие свойства продуктов конденсации лигносульфоновых к-т с резорцином и катехином приближаются к таннинам естественного происхождения. Фенольный конденсат, получаемый из СЩ, может использоваться в качестве заменителя фенолов при производе фенолформальдегидных смол, применяемых, в частности, для изготовления древесно-волокнистых плит. Получается растворимая в воде смола, теряющая это свойство в процессе прессования при нагревании несколько выше 100°. Проводятся опытные работы по получению из СЩ в-в, служащих в качестве добавок к буровым р-рам. Н. Р.

8353. **Исследования побочных продуктов, получаемых при варке сульфатной целлюлозы. Бергстрём** (Undersökningar på biproduktsområdet vid sulfatcellulosakokning. Bergström Hilding), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 10, 378—380 (швед.; резюме англ.)

Исследовано талловое масло (ТМ) из сульфатного мыла. При вакуумной разгонке ТМ из его первых погонов выделен углеводород $C_{21}H_{42}$ и элаидиновая к-та. Из перегнанного ТМ изолированы лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, бегеновая и лигноцериновая к-ты и обнаружены небольшие кол-ва ацетованиллона, эвгенола и карболовой к-ты. В отходящих газах при вакуумной разгонке содержится CO. В конденсате от варочных котлов, от диффузоров, в щелоках, в сыром мыле содержится небольшое кол-во гваякола, которое значительно увеличивается при нагревании отработанного щелока до 200°. При экстрагировании еловой древесины петр. эф. кол-во экстракта из заболони больше, чем из сердцевины. Это соотношение для сосновой древесины обратное. Петролейный экстракт содержит жирные и смоляные к-ты, связанный глицерин и стерины и бурую вязкую массу. При натронной варке осины получается мало или совсем не получается продукта, соответствующего талловому маслу. М. Н.

8354. **Изучение сбраживания сульфитного щелока посредством сахарорасщепляющих *Clostridien*. Гфеллер** (Zur Kenntnis der Vergärung von Sulfitablaugen durch saccharolytische *Clostridien*. Gfeller P.), Schweiz. Z. allgem. Pathol. und Bakteriol., 1953, **16**, № 5, 867—873 (нем.)

Описаны лабор. опыты сбраживания сульфитного щелока различными штаммами *Clostridium*. Перед брожением щелока обрабатывались по способу Howard для осаждения сульфита и частично лигнина; при этом pH субстрата было доведено до 11,5. pH среды поддерживалось постоянным введением 0,1% $CaCO_3$ и при некоторых опытах 0,695% K_2HPO_4. В качестве питательных в-в для дрожжей были прибавлены 0,5% кукурузной муки, 0,05% $(NH_4)_2HPO_4$ и 1% Na_2SO_4. Брожение производилось в сосудах с шариковым затвором, емк. 1000 *мл*. В продуктах брожения определялись: масляная, уксусная и муравьиная к-ты, *н*-бутанол, ацетон и изопропанол. Установлена возможность использования углеводов, имеющихся в сульфитном щелоке, для произ-ва р-рителей: *н*-бутанола, изопропанола и ацетона. А. К.

8355. **Выделение меди из разбавленных растворов посредством катионита, полученного из сульфитных щелоков. Колярич** (Рекуперација бакра их разблажених раствора помоћу катјонског измењивача добијеног из сулфитне лужине. Колярић Јож), Гласник Хемиског Друштва, 1953, кн. 18, № 3, 151—161 (серб.; резюме англ.)

Дешевый, химически активный катионит может быть получен из сульфитного щелока осаждением серной к-той при 145°, фильтрованием и нагреванием до 370—375° (Югослав. пат. 108). Катионообменник может быть использован для выделения меди из разб. р-ров, особенно из воды рудниковых скважин. Т. И.

8356. ***Juncus maritimus*— новое сырье для получения целлюлозы. Блох, Каплан, Шнерб** (*Juncus maritimus*, a raw material for cellulose. Bloch M. R., Kaplan D., Schnerb J.), Bull. Res. Council Israel, 1954, **4**, № 2, 192—194 (англ.)

Из травы *Juncus maritimus*, произрастающей на засоленных почвах пустынь, получена щел. способом целлюлоза хорошего качества. Н. Р.

8357. **Усовершенствование метода определения целлюлозы по Кюршнеру и Хофферу путем добавления**

серной кислоты к основному реагенту. **Крайчинович, Рачев, Паро** (Verbesserung der Bestimmungsmethode der Cellulose nach Kürschner und Hoffer durch Zusatz von Schwefelsäure zum Grundreagens. Krajčinovič Matija, Račev Račo, Paro Franjo), Das Papier, 1954, 8, № 21/22, 482—484 (нем.; резюме англ., франц.)

Метод Кюршнера и Хоффера для определения целлюлозы усовершенствован путем добавления 0,8 *г* H_2SO_4 к основному реагенту. По измененному таким путем методу определение целлюлозы проходит быстро и с большой точностью. Получается чистая целлюлоза, мало поврежденная окислением. М. Ч.

8358. Об определении средней степени полимеризации целлюлозы в производственном контроле. Дёринг (Zur Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades von Zellstoffen in der Betriebskontrolle. Doering Helmut), Das Papier, 1954, 8, № 17—18, 383—387 (нем.; резюме англ., франц.)

Для устранения вредного действия кислорода воздуха в сосудах для растворения целлюлозы в медноаммиачном р-ре (при вискозиметрич. методе определения степени полимеризации целлюлозы), связывают кислород химически с помощью металлич. Cu вместо механич. вытеснения его пропусканием азота. Р-р целлюлозы, не соприкасавшийся с воздухом, поступает в капилляр через припаянный стеклянный сифон. Определение занимает мало времени, дает воспроизводимые результаты и пригодно для серийных анализов. Приводится подробное описание метода. В. В.

8359. Определение аммиака в бисульфите аммония отработанного щелока. Самюэльсон, Шён (Determination of ammonium in ammonium bisulphite spent liquor. Samuelson Olof, Schöön Nils-Herman), Svensk papperstidn, 1954, 57, № 22, 850—852 (англ.; резюме нем., швед.)

Сравниваются три метода определения аммиака в бисульфите аммония отработанного щелока: перегонка со щелочью, перегонка с паром и ионообменный метод. В технич. щелоках часть азота находится в связанном виде (в исследованном образце до 7,3% от общего), что обусловлено взаимодействием ионов аммония с органич. в-вом щелока. Перегонкой с избытком щелочи нельзя получить полностью весь аммиак, содержащийся в щелоке. Ошибка возрастает с увеличением продолжительности перегонки. При перегонке с паром или в ионообменном методе потеря «свободного азота» уменьшается до 0,3—0,4%. Более удобным является метод перегонки с паром. М. Ч.

8360. Диспергирующие свойства лигнина и сульфитного щелока. Станик, Шпртелова (Dispergačne vlastnosti as lignínu a sulfitového výluhu. Staník Vojtech, Šprtelová Darina), Papír a celulósa, 1954, 9, № 6, 123—126 (чеш.; резюме русс.)

Предложен быстрый колич. метод определения диспергирующей способности сульфитных щелоков (Щ), основанный на замере скорости изменения уд. веса суспензии $MgCO_3$ в присутствии Щ. Уд. вес определяют с помощью специально сконструированного ареометра с высокой ценой делений (изменению уд. веса от 1,0200 до 1,0000 соответствует поднятие ножки ареометра на 360 *мм*). В результате проведенных опытов с дисперсией 30,8 *г* $MgCO_3$ (просеянного через сито с 4900 *отв/см*^{2}) в 1100 *мл* слабой щелочи (конц-ия NaOH 0,8%) с 0,1813 *г* органич. в-в из испытуемых Щ (0,647% от содержания $MgCO_3$) установлено, что диализованные Щ обладают значительно большей диспергирующей способностью, чем лигносульфоновые к-ты. Щел. лигнин обладает еще меньшей диспергирующей способностью, чем кислотный. Индивидуальные *d*-глюкоза, *d*-арабиноза и Na_2SO_3 практически не оказывают диспергирующего действия и с этой точки зрения они являются балластом в Щ. В кислой среде диспергирующая способность сульфитных Щ меньше, чем в щелочной (оптимальная щелочность 0,4% NaOH). Л. П.

8361. Изучение движения волокон в жидкостях. 1. Собуэ, Мацудзаки, Мураками (流動液體中の纖維の運動に關する研究．第1報．祖父江寛，松崎啓，村上謙吉），纖維學會誌，Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1953, 9, № 5, 251—254 (япон.; резюме англ.)

Изучалось движение суспензий волокон. Приведены эксперим. результаты ситового анализа и кривые длин волокон с сит, имеющих различное число отверстий. А. П.

8362. Влияние поверхностной гидрофобизации волокна на свойства бумаги и картона. Воюцкий С. С., Волокитина Н. А., Зайончковский А. Д., Бум. пром-сть, 1953, № 12, 6—9

Для выяснения влияния гидрофильности поверхности волокна на свойства бумажного листа производилось сравнительное исследование физ.-мех. свойств картона, полученного из обычного хлопчатобумажного волокна и из хлопчатобумажного волокна, поверхностные гидроксилы которого блокированы веланоктадецилоксиметилпиридинхлоридом (I). Обычная хлопчатобумажная вата размалывалась в лабораторном роле до 90 Ш. Р., часть полученной массы отливалась на стандартном отливочном аппарате по обычной методике; к двум другим порциям массы перед отливом добавлялся I в виде водн. суспензии в кол-ве 10% и 20% в пересчете на абс. сух. волокно. Все образцы картона сушились на воздухе, затем прессовались и прогревались в течение 3 мин. при 120° в прессе, с электрообогревом. Установлено, что после обработки волокна I уд. вес картона и его сопротивление разрыву падают, что объясняется блокированием сильно полярных гидроксильных групп. Намокание обычного картона в воде сильнее, чем картона из волокна, обработанного I, так как роль водородной связи в этом случае также меньше. После намокания в воде наибольшую прочность имеют картоны из волокна, обработанного 10% I; картоны из необработанного волокна резко снижают свою прочность вследствие значительного поглощения воды при намокании и разрушения водородной связи между волоконцами; после намокания в этиловом спирте и бензоле, менее влияющих на водородную связь, максим. прочность имеют картоны, полученные из необработанного волокна. А. К.

8363. Изучение основных факторов, обусловливающих прочность бумаги во влажном состоянии. Лайн, Галли (Studies in the fundamentals of wet-web strength. Lyne L. M., Gallay W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, 55, № 11, 128—134 (англ.)

Приведены результаты опытов по изучению изменения прочности бумажного полотна в процессе его обезвоживания. При обезвоживании (включая и процесс сушки при отливе бумаги) увеличивается площадь поверхности соприкосновения воздух — вода внутри бумажного полотна и соответственно увеличивается поверхностная энергия, растет число и сила связей волокно — волокно и возрастает прочность бумаги. Увеличение сопротивления растяжимости в бумаге согласуется с потерей влажности полотна бумаги в процессе сушки. Предварительная сушка волокна также сопровождается снижением прочности готовой бумаги. Сравнительный отлив бумаги из стеклянного волокна (диам. 0,25 —3,8 μ) со связующими и без них подтверждает значение сил поверхностного натяжения и связей волокно — волокно для увеличения механич. прочности

полотна бумаги. Сопротивление волокон обезвоживанию, расположение волокон и поверхностное натяжение — факторы, обусловливающие прочность бумаги. М. Б.

8364. **Влагопрочные бумаги и их изготовление путем добавления в ролл сополимера бутадиена с акрилонитрилом. Ларссон, Турне** (Wet-strength paper and its production by beater-addition of a copolymer of butadiene and acrylonitrile. Larsson Karl-Georg, Thurne Gösta), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 3, 73—77 (англ.; резюме нем., швед.)

Приведены результаты опытов по проклейке бумажной массы латексом из бутадиенакрилонитрильного сополимера. Пример: 98 ч. 2%-ной бумажной массы смешивают при pH 7—10 с 4 ч. 1%-ного латекса и через 15 сек. в смесь дают 2 ч. 5%-ного р-ра глинозема. Проклеенные таким способом бумаги, подвергнутые термич. обработке, обладают несколько повышенной влагопрочностью, возрастающей с привесом смолы. После прогрева в течение 10 мин. при 200° те же бумаги резко повышают свою влагопрочность и сохраняют во влажном состоянии до 55% от прочности в сухом состоянии исходной бумаги. При термич. обработке проклеенных бумаг снижается водопоглощение с нарастанием кол-ва смолы в проклейке. М. Н.

8365. **О скручивании бумаги. Беркман Е. М.**, Бум. пром-сть, 1955, № 2, 13—15

Рассмотрены причины скручивания и коробления бумаги. Для предотвращения скручивания и коробления бумаги рекомендуется при выработке последней принимать все меры к получению однородного бумажного полотна по влажности, плотности и распределению наполнителя, проклеивающих и волокнистых материалов, избегая увеличения жирности массы и обеспечивая максимально приемлемую зольность бумаги. Для снижения скручиваемости бумаги ее следует упаковывать в паро- и водонепроницаемую обертку. Хранение бумаги при 18—20° и относительной влажности воздуха 50—65% и распаковка ее в типографиях лишь после того, как наступит температурное равновесие с окружающим воздухом, снижают явление скручивания бумаги. М. Б.

8366. **Исследование факторов увеличения прочности бумаги при добавлении камеди бобов рожкового дерева в бумажную массу при размоле. Лич** (An investigation of the reasons for increase in paper strength when locust bean gum is used as a beater adhesive. Leech Howard J.), Tappi, 1954, **37**, № 8, 343—349 (англ.)

Добавление при размоле в бумажную массу камеди бобов рожкового дерева увеличивает прочность бумаги за счет увеличения связанной поверхности, увеличения силы связи между отдельными волокнами и улучшения структуры бумаги. Камедь бобов рожкового дерева создает дополнительные связи, подобные связям, образующимся в присутствии гемицеллюлоз. Оптич. методами контроля можно проверить величину связанной поверхности внутри бумажного полотна. Измерение связанной поверхности волокон в бумаге методом газовой адсорбции является менее надежным. Добавление в процессе размола в бумажную массу камеди бобов рожкового дерева увеличивает связанную поверхность волокнистого материала в полотне бумаге на 15%, силу связей на 60% и улучшает формование бумаги на 25%. Приведены методы исследований, используемые в проведенной работе. М. Б.

8367. **Новые методы проклейки бумаги и картона. Мудрик В. И.**, Бум. пром-сть, 1954, № 10, 11—14

Изучались в лабор. и промышленных условиях методы поверхностной проклейки бумаги и картона канифольными, парафиновыми и смешанными дисперсиями и методы проклейки в массе с применением парафиновой дисперсии. При поверхностной проклейке полотно бумаги пропитывается в ванне канифольной эмульсией особого состава, парафиновой или смешанной эмульсией. Пропитка производится на бумагоделательной машине любой ширины, при скорости ее до 300 *м/мин*. Канифольная эмульсия готовится из бурого канифольного клея, с содержанием канифоли 5—13 *г/л*, в который вводится в сухом виде казеин (10% от веса канифоли). Обработка волокна глиноземом при поверхностном способе проклейки, так же как и при проклейке в массе, обязательна. Высокая степень проклейки бумаги при этом достигается при затрате значительно меньшего кол-ва проклеивающих материалов, чем при проклейке в массе. Производственные опыты по применению парафиновой эмульсии для проклейки в массе показали, что можно получить степень проклейки бумаги $\geqslant 1{,}5$ *мм* по штриховому методу при затрате 0,5—0,75% гарпиуса, 0,5—0,75% парафина и 1,5—2% глинозема. Бумага, проклеенная таким способом, по степени проклейки не отличается от бумаги, проклеенной канифолью при расходе канифоли 2—3% и глинозема 4,0—4,5%. А. К.

8368. **Механические свойства бумаги. Часть II. Бротон, Ван** (The mechanical properties of paper. Part II. Broughton Geoffrey, Wang James P.), Tappi, 1954, **37**, № 2, 72—79 (англ.)

Сила и природа связей в бумажном полотне при его формовании устанавливалась сопоставлением величин удлинения образцов бумаги под действием нагрузки на аппарате системы «Instron» при замачивании образцов бумаги в воде и органич. р-рителях и величиной энергии абсорбции при разрыве. Степень удлинения и кривые усилие — напряжение воспроизводились повторными циклами: удлинение под нагрузкой и без нагрузки. Поведение образцов различных бумаг согласуется с наличием водородных связей, разрушающихся в соответствии с полярностью смачивающих жидкостей. Приведена методика исследований. Часть I см. Paper — Maker, 1949, **118**, № 5, 335—338; 340—341. М. Б.

8369. **Значение химических реагентов в производстве бумаги. Камлер, Калкин** (How important are chemicals in papermaking? Kumler Ralph W., Calkin John B.), Paper Ind., 1954, **36**, № 6, 572—575 (англ.)

Описаны хим. реагенты, применяемые в целлюлозно-бумажном произ-ве для проклейки бумаги, придания ей воздухо- и газонепроницаемости, высокого сопротивления надрыву, износу и истиранию в сухом и влажном состоянии, абсорбционной способности, невоспламеняемости, жиронепроницаемости. Отмечается, что проклейка бумаги синтетич. смолами в щел. среде для придания бумаге сопротивления промокаемости по отношению к водн. щел. р-рам осуществляется иногда в сочетании с крахмальной проклейкой. Такого типа проклейка вводится в массу или наносится на поверхность бумаги. Расход синтетич. проклеивающего в-ва составляет 0,5—2% от веса волокна. Новым реагентом для придания водоустойчивости бумаге является стеаратохромохлорид. В качестве пластификаторов для печатных сортов бумаги используются глицерин, инвертированный сахар, восковые и масляные эмульсии, сульфированные масла в кол-ве 1—8% к весу волокна. Влагоустойчивые смолы и крахмал, используемые в сочетании с восковой проклейкой, животным клеем и виниловыми смолами увеличивают сопротивляемость бумаги истиранию в сухом и мокром состоянии. Для снижения прозрачности бумаги в последнее время в бумажную массу добавляется «волокнистый наполнитель», получаемый обработкой целлюлозного волокна хлористым кальцием и силикатом натрия. Он обеспечивает хорошее удержание пигмента, эластичность, высокую степень белизны и непрозрачность бумаги. Обработка поверхности бумаги силиконовыми

смолами, восковыми эмульсиями и дисперсиями металлич. мыл сообщает поверхности бумаги гидрофобность. Абсорбционная способность бумаги повышается путем использования различного типа поверхностноактивных в-в. М. Б.

8370. Непрерывное изготовление золей кремнезема и их использование в бумажной промышленности. Клингер (The continuous preparation and application of silica sols in the paper industry. Klinger L. L.), Tappi, 1954, **37**, № 5, 191—195 (англ.)

Активированные золи кремнезема широко применяются для очистки воды, обработки оборотных вод от бумажных машин и улавливания волокна от сточных вод. Золи кремнезема готовятся путем обработки силиката натрия (содержащего на 1 ч. Na_2O ~3,1 ч. SiO_2) активатором — хлором по след. схеме: $Cl_{2(газ)} + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow HCl + HOCl$; (2) $Na_2O \cdot SiO_2 + HOCl + HCl \rightarrow$ $\rightarrow SiO_2^{2-} + NaOCl + NaCl + H_2O$. Степень активации регулируется разбавлением силиката, созреванием золя, выбором отношения хлор : силикат натрия и т-рой р-ции. Разбавление водой созревшего золя стабилизирует его. Современная установка непрерывного действия «Силактор Wand'T» для получения активированного золя кремнезема состоит из автоматич. дозатора для силиката. хлора и воды. Дозировка кремнезема составляет примерно для природных вод 1—2 *мг*, для сточных вод 5—25 *мг* на 1 *л* воды. При сравнении с расходом одного глинозема, взятым за 100%, расход золя кремнезема составляет для малой мутности и низкой т-ры воды 15—40% и для большой мутности или для обесцвечивания 5—15%. За дозатором стоит смеситель и затем бак для созревания золя. Из него золь направляется на смешение с обрабатываемой водой, для чего предусматривается система баков. Для контроля качества золей определяют время осаждения хлопьев или геля после смешения обрабатываемой воды с золем. М. Н.

8371. Приготовление сернокислого глинозема. Тумбин П. А., Бум. пром-сть, 1955, № 2, 21—22

Разработан новый режим получения глинозема, качество которого значительно выше, чем предусматривается ГОСТ. По новому технолог. режиму отношение H_2SO_4: каолин = 0,82, против прежнего 0,64. Крепость к-ты в начале варки 58% (против 55%). Выход глинозема увеличивается на 32,2%. Глинозем имеет более плотную, монолитную и твердую структуру. Приведены указания, позволяющие избежать некоторых производственных затруднений при внедрении в произ-во нового технологич. режима варки глинозема. М. Б.

8372. Специально приготовленные крахмалы для бумажной промышленности. Уайт (Starches tailormade for the paper industry. White T. .), Tappi, 1954, **37**, № 6, 156A—158A (англ.)

Описаны свойства крахмалов, изготовленных разными способами, для применения в бумажной пром-сти. Н. Р.

8373. Новая бумагоделательная машина для газетной бумаги. Шмидт (Moderne Zeitungsdruck-Papiermaschine. Schmidt Karl), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 5, 166—170 (нем.)

Приведена принципиальная схема подготовки массы и описание отдельных конструктивных узлов новой бумагоделательной машины: сеточного стола, прессовой и сушильной частей напорного ящика закрытого типа, системы вентиляции и привода. Основные размеры машины: рабочая ширина 4600 *мм*, размер сетки 5000 × × 31000 *мм*, число бумагосушильных цилиндров 54, максим. скорость 550 *м/мин*. Мощность генератора 2180 *л. с.* При скорости машины 465 *м/мин* рабочее давление пара в бумагосушильных цилиндрах 0,60 *ати*, а расход пара на сушку 2,75 *кг/кг* бумаги. Суточная производительность машины 150 *т*. Машина дает бумагу хорошего качества. С. И.

8374. Вакуумное пересасывающее устройство у прессовых сукон. Питерс (Suction pickup felts. Peters Irving H.), Paper Mill News, 1954, **77**, № 24, 100, 102, 104, 106 (англ.)

Сохранение механич. прочности влажного полотна бумаги и сокращение числа обрывов при передаче его с сетки на прессовую часть и внутри последней обеспечивается установкой вакуумных пересасывающих камер внутри приемных валиков с соответствующим изменением хода сукон. Вакуумные пересасывающие устройства приобретают особое значение при работе на повышенных скоростях машин, при выработке тонких бумаг. Приведены схемы хода прессовых сукон и расположения валов с вакуумными камерами с описанием особенностей работы каждой схемы вакуумпересасывающего устройства. Отмечается, что при использовании таких устройств повышаются требования к качеству сукон (ровность, жесткость, водо- и воздухопроницаемость, необходимый вакуум). Указаны принципы и схемы устройств для проверки показателей качества прессовых сукон. М. Б.

8375. Подача массы к формующим элементам. Лоу (Flow to forming elements. Lowe Allen A.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1954, **7**, № 3, 32, 34, 36, 76 (англ.)

Описаны различные усовершенствования, применяемые в процессе подачи потока массы к формующей поверхности сетки бумагоделательной и картоноделательной машин, в частности, устройство для перемешивания массы с помощью перегородки, устанавливаемой перед всасывающим патрубком насоса; использование подсечетного приямка для аккумулирования или отбора оборотной воды; использование переливов в потоке массы; применение различных контрольно-измерительных и регулирующих приборов для стабилизации объема потоков массы и воды; сепараторы для удаления воздуха из массы (деаэраторы) и использование различных типов регулируемых щелей напорных ящиков. М. Б.

8376. Электронно-электромашинный регулятор скорости бумагоделательных машин. Светлов И. С., Бум. пром-сть, 1955, № 2, 19—20

Основные элементы регулятора: измерительное устройство, электронный усилитель постоянного тока, выпрямительное устройство, реактивный электромашинный усилитель и стабилизирующее устройство. Стабильность работы регулятора достигается при миним. кол-ве деталей и аппаратов в принятой схеме и выбором параметров усилителя, обеспечивающих работу всех элементов схемы при пониженных значениях токов и напряжений. Регуляторы быстротой действия и точностью поддержания заданного напряжения вполне обеспечивают сохранение установленного режима работы машины. Дана принципиальная схема и принцип работы регулятора. М. Б.

8377. Гидравлическое сопротивление сеток бумагоделательных машин. Бергстрём, Кнелль (Der hydraulische Widerstand von Papiermaschinensieben. Bergström J., Knell H.), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 1, 1—8 (нем.; резюме швед., англ.)

Определялось сопротивление, оказываемое различными типами и номерами сеток бумагоделательных машин, протеканию воды при малой разности давлений. Испытание сеток проводилось с помощью зажима их между фланцами горизонтальной трубы с диам. 50 *мм*. Разность давлений при постоянном уровне в приемном и напускном бачках измерялась дифференциальным манометром. Сопротивление, выраженное разностью давлений Δh, необходимое для прохождения через сетку кол-ва

воды Q, определялось по ур-нию: $\Delta h = 30/F^2 \cdot Q + 13[(mn)^{0,3}/F] \cdot 10^{-4} \cdot Q^2$, где F — живое сечение сетки в процентах к общей площади сетки, m и n число нитей в продольном и поперечном направлениях на единице площади. М. Б.

8378. Хроматографический анализ для контроля и исследования в целлюлозно-бумажной промышленности. Дикки (Chromatography for control and research in pulp and paper. Dickey E. E.), Tappi, 1955, **38**, № 3, A138—A139 (англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. Л. М.

8379. К методике определения качества свежей производственной воды. Карпов А. А., Бум. пром-сть, 1954, № 10, 23

При анализе воды на сорность следует брать не менее 10 *л*. Вода фильтруется под вакуумом через фильтровальную бумагу в воронке возможно большего диаметра с дырчатым дном. После фильтрования производится раздельный подсчет соринок, размером 0,25—2,5 *мм* и выше 2,5 *мм*. Кроме того, производится качеств. анализ соринок, т. е. отдельно подсчитывается древесная кора, уголь, песок и т. д. Для получения более точного результата, а также в том случае, когда содержание взвешенных в-в превышает 10—15 *мг/л*, следует определять сорность воды фильтрованием через сито с сеткой № 100, размером 250×250 *мм*. Фильтруется 100 *л* воды, вытекающей из шланга со скоростью 25—20 *л/мин*. Сор из сетки переносится в отливку из целлюлозы, ранее освобожденной от сора, и подсчитывается по принятому методу. А. К.

8380 П. Метод приготовления плавких смол из лигнина. Мюллер (Method for the preparation of fusible lignin resins. Müller Hans Friedrich) [Institut International Finansier of Eschen]. Пат. США 2683706, 13.07.45

Процесс приготовления плавких лигнинных смол из лигнина, гидролизного лигнина, лигносульфоновой к-ты, отработанного сульфитного щелока, торфа и лигнита состоит в смешении одного из перечисленных материалов с крепким водн. р-ром щелочи, взятой в кол-ве, достаточном для р-ции со всем присутствующим лигнином при соотношениях 40—400 ч. щелочи на 100 ч. лигнина. Влажную смесь нагревают выше 100°, но ниже 200° до испарения влаги и получения сухого остатка, полностью растворимого в воде. Полученный сухой остаток растворяют в воде и добавляют минер. к-ту в кол-ве, достаточном для осаждения плавкой лигнинной смолы. Л. К.

8381 П. Бумага с покрытием. Сано (Art paper. Sano Esuke) [Mitsubishi Paper Manufg. Co.]. Япон. пат. 4804, 26.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11060 (англ.)]

Поливинилацетат, более чем на 99,7% омыленный горячей водой, смешивается с нейтр. или кислым пигментом и хромовыми квасцами. Р-р наносится на бумагу. Л. М.

8382 П. Процесс получения концентратов лигнина. Канз, Уэстон, Дженнисон, Сунт, Китченс (Process for forming a lignin concentrate. Kunz Eric C., Weston William H., Jennison Marshall W., Sweet Herman R., Kitchens Garry C.). Пат. США 2671751, 9.03.54

Древесина обрабатывается разрушающими целлюлозу микроорганизмами группы *Fomitopsis* (*Fomes*) *roseus*, *Fomitopsis* (*Trametes*) *subroseus*, *Lentinus lepideus*, *Lenzites saepiaria*, *Lenzites trabea*, *Polyporus palustris*, *Polyporus schweinitzii*, *Poria incrassata*, *Poria microspora*, *Poria vaillantii* (*vaporaria*) и *Poria xantha* в присутствии питательной среды (пептона, триптона, глутена, казеина, муки разных сортов, отрубей, картофеля и сухих дрожжей при 27—32°). Получается концентрат, содержащий не менее 35% лигнина от веса сухой массы. Н. Р.

8383 П. Обработка терпенов с двумя двойными связями (Treatment of di-olefinic terpenes) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 685728, 7.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 3, 1440 (англ.)]

Терпены с двумя двойными связями могут быть превращены в терпены с одной двойной связью путем формилирования в присутствии катализатора, лучше всего кобальтового, например Co/окись тория + кизельгур, или никелевого при 140—190° с последующей обработкой H и CO в присутствии того же катализатора до получения альдегида, который может быть в свою очередь подвергнут гидрированию в присутствии того же катализатора или CuO—CrO до образования терпенового спирта. Фракцию португальского терпентинного масла, кипящую в пределах 153—154°, нагревали в кол-ве 1000 *мл* 1 час при 170° в присутствии 10% по объему катализатора Co/окись тория + окись магния + + кизельгур, после чего иодное число продукта снизилось с 375 до 179, уд. вес, коэфф. преломления и мол. все не изменились. Подобную же фракцию нагревали в присутствии катализатора Фишера—Тропша 1 час при 170°, затем охлаждали до 135° и пропускали водяной газ. В результате происходило гидрирование терпеновых альдегидов с образованием терпеновых спиртов, кипящих при 105—115°/3—6 *мм*. Л. К.

8384 П. Состав для консервирования древесины (Holzkonservierungsmittel) [Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue und Progil]. Австр. пат. 176351, 10.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, [№ 9, 2081 (нем.)]

Для консервирования древесины по методу вытеснения клеточного сока применяется 0,1—2,0%-ный водн. р-р, содержащий 2,4 атома хлора, полихлорфенолятов щел. металлов в смеси с щел. фосфатами, метафосфатами или полифосфатами или с щел. солями триметиламин-1, 1′, 1″-трикарбоновой к-ты или этилен-*бис*-аминоуксусной к-ты. Напр., применяется смесь из 1 ч. трехзамещенного метафосфата натрия, 0,05 ч. Na_2CO_3 и 5,0 ч. тетрахлорфенолята натрия. Н. Р.

8385 П. Способ получения волокнистых плит. Эман (Verfahren zur Herstellung von Faserplatten. Öman Erik). Австр. пат. 177929, 25.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8704 (нем.)]

Патентуется произ-во волокнистых плит из смеси древесного волокна с другими волокнистыми материалами, а также с соломенной массой, обработанной известковым щел. р-ром при т-ре не выше 100°. Отработанный известково-щелочной р-р в достаточном кол-ве, равном по крайней мере 50% от веса примененного, примешивается к волокнистой смеси, масса отливается и формуется. Сухое в-во, находящееся в р-ре, повышает твердость и прочность плит. П. Г.

8386 П. Способ получения волокнистых плит. Бархфельд (Verfahren zur Herstellung von Faserplatten. Barchfeld Gustav). [Dynamit-A.-G., vormals Alfred Nobel und Co]. Пат. ГФР 875137, 27.04.53 [Das Papier, 1953, **7**, № 19/20, 98 (нем.)]

Отходы однолетних культурных растений, а также других быстро растущих растений, содержащих одревесневшие волокна, размалываются в присутствии воды до образования способного к свойлачиванию материала таким образом, чтобы произошло частичное образование слизи. К волокнистой массе, из которой изготовляются общепринятым способом плиты, могут добавляться клеящие, пропиточные и (или) связующие в-ва. Для повышения водостойкости, готовые плиты затем нагреваются до 150—225°. Н. Р.

8387 П. Пропитка листовых материалов из лигноцеллюлозных волокон (Impregnation of lignocellulo-

sic fibre board material) [A. B. Statens Skogsindstrier]. Австрал. пат. 158004, 19.08.54

Способ получения пропитанных и прессованных волокнистых материалов, напр. картона, сухой штукатурки, отличается тем, что на одну сторону формуемого из волокнистой массы полотна наносят слой пропитывающего состава (0,1—12,0% от веса волокнистого материала); затем эту сторону подкисляют, прессуют при высоком давлении и нагревании, причем пропитанная сторона полотна соприкасается с нагретой полированной поверхностью. В зависимости от кол-ва и вязкости пропитывающего состава последний или гомогенно распределяется по всей толщине полотна, или диффундирует на небольшую глубину. В процессе горячего прессования вода удаляется через необработанную поверхность полотна и листы затвердевают. П. Ч.

8388 П. Производство твердых слоистых плит из волокнистых материалов. Бархфельд (Verfahren zur Herstellung von aus dünnen Einzelschichten aufgebauten Hartfaserplatten. Barchfeld Gustav) [Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel and Co.]. Пат. ГФР 870026, 9.03.53 [Chem. Zbl., 1954, 125 № 45, 10361 (нем.)]

Способ заключается в попеременном укладывании тонкой бумаги или картона, влажностью 7—20%, изготовленных обычным способом из древесного волокна без добавления проклеивающих в-в, с листами клеящих пленок, и прессовании при одновременном нагреве. Напр., древесное волокно подвергается вторичному размолу в ролле в течение 30 мин., после чего масса поступает на плоско-кругло- или длинносеточную отливную машину, где получается материал, подобный картону. После высушивания до 10%-ной влажности листы такого материала, с проложенными между ними листами клеящих пленок (продукт конденсации фенола или крезола с формальдегидом) прессуют в этажном прессе в течение 30 мин. при 180°. П. Г.

8389 П. Получение сложных эфиров органических кислот и целлюлозы. Плунгиан (Preparation of organic carboxylic acid esters of cellulose. Plunguian Mark) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2671777, 9.03.54

Для получения эфиров целлюлозы и органич. к-т из целлюлозного сырья с относительно высоким содержанием гемицеллюлоз его подвергают предварительной обработке формальдегидом при т-ре ниже 45°, и обработанный, таким образом, материал этерифицируют ангидридом органич. к-ты. В. В.

8390 П. Способ получения продуктов окисления неразложившейся целлюлозы, включая их соли щелочных и щелочно-земельных металлов, и применение таких продуктов в качестве детергентов, замачивающих агентов, катионообменников и фильтрующих средств (Process for the production of undecomposed cellulose oxidation products, including their alkali and alkaline earth metal salts, and the use of such products as detergents, soaking agents, cation-exchangers and filter aids.) [Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek ten Behoeve van Nijverheid, Handel en Verkeer]. Англ. пат. 709941, 2.06.54 [J. Text. Inst., 1954, 45, № 12, A866 (англ.)]

Целлюлоза, содержащая лигнин и (или) смолу (напр., древесные опилки или стружки), окисляется (напр., двуокисью азота) до содержания в продукте (на 1 *г*) 1,0—5,5 *мэкв* карбоксильных групп, определенных кальций — ацетатным методом. Окисленный продукт нейтрализуется и употребляется как составная часть при замочке, очистке, промывании и в катионообменных составах. Приведено 15 примеров. М. Ч.

8391 П. Способ щелочной варки растительных веществ. Яйме, Вёрнер (Verfahren zum alkalischen Aufschluß von Pflanzenstoffen. Jayme Georg, Wörner Günther) [Georg Jayme]. Пат. ГФР 912169, 24.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10621—10622 (нем.)]

Способ щел. варки растительных в-в с р-рами NaOH, которые могут содержать также другие Na-соединения (напр., сульфид, карбонат, сульфит и т. п.) при нагревании под давлением, отличается содержанием в р-ре наряду с вышеуказанными в-вами также и $Na_2S_2O_4$, обладающим сильным восстанавливающим действием. Сосновую стружку обрабатывают 7,5-кратным кол-вом сульфатного щелока, содержащего 2% Na (в том числе 65% в форме NaOH, 25% Na_2S и 10% Na_2CO_3), нагревают в течение 2 час. до 170° и 4 часа при 170°, получают целлюлозу, содержащую 4,91% лигнина, белизной 30,7% с выходом 48,5%. При аналогичной обработке, но с добавлением 0,48 *г* $Na_2S_2O_4$ на 100 *мл* щелока получают продукт с выходом 49,6%, содержание в нем лигнина 5,05% и степень белизны 37,8%. В. У.

8392 П. Способ получения бумажной массы (Framgangsmåte til framstilling av papirmasse) [Sutherland Daniel Manson]. Норв. пат. 83855, 21.07.54

Для получения бумажной массы древесная щепа варится с щел. варочной жидкостью лишь до ослабления межволоконной связи; при варке желательно давл. 7,7 *amu* и 170°. После этого щепа выдувается в открытый бассейн и разбавляется щел. жидкостью с т-рой в 70—80° до консистенции, пригодной для рафинирования, и рафинируется при 80—100°. Возможно также массу разбавлять при 94° и рафинировать ее при 80°. Промывные воды после рафинирования используются для разбавления перед новым рафинированием, а также при перемешивании выдутой массы в открытом бассейне. Массу в открытом бассейне в момент разбавления щел. жидкостью следует держать при 93—104°. После разбавления сваренной массы перед рафинированием из нее удаляются металлич. частицы. М. Н.

8393 П. Полуцеллюлоза и изделия из нее (Semichemical pulp and the manufacture thereof) [A. B. I. Azienda Brevetti Industriali]. Англ. пат. 707982, 28.04.54 [Czem. Zbl., 1955, 126, № 4, 957—958 (нем.)]

Древесина (эвкалипта, березы) обрабатывается варочной жидкостью с недостаточным для полного сульфирования кол-вом SO_2 (60—100 *кг* общ. SO_2 на 1 *т* массы с конц-ией от 0,4 до 1,4%), и кол-вом основания, соответствующим pH 2,5—4,5; древесина 2—12 час. пропитывается варочной жидкостью, постепенно нагревается до 110—135°, варится при этой т-ре 2—12 час. так, чтобы содержание SO_2 не падало ниже 0,1% и срединные пластинки клеток делались способными дефибрироваться. Для однолетних растений (лен, солома) пропитка продолжается 2—6 час., нагревается до 110—120° и варится 2—8 час. М. Н.

8394 П. Способ и аппарат для получения целлюлозы и полуцеллюлозы (Fremgangsmåde og apparat til fremstilling af celluloser of halvcelluloser) [Otto Bertram and Co.]. Дат. пат. 78325, 25.10.54

Процесс и аппаратура, рассчитанные на работу с малорастворимыми реагентами, характеризуются тем, что свежий варочный р-р или суспензия в ходе варки смешиваются с принудительно циркулирующей варочной жидкостью в нижней части варочного котла, отделенной сеткой от сырья. Свежий щелок вводится либо через боковую стенку нижней части котла, либо через верхнюю часть котла, по трубе, проходящей через слой сырья. М. Н.

8395 П. Отбелка целлюлозы. Фенниелл (Bleaching chemical paper pulp. Fennell Francis L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2668095, 2.02 54

В процессе отбелки древесных целлюлоз последние обрабатываются в щел. среде кальциевым соединением,

XUM

образующим кальциевые ионы, с последующей обработкой перекисью щел. металла. Усовершенствование заключается в подкислении древесной целлюлозы между упомянутыми обработками HCl (к-та) и хлором до pH не выше 6, без одновременной значительной отбелки. М. Н.

8396 П. Отбелка химической целлюлозы (Bleaching chemical pulp) [Buffalo Electro-Chemical Co. Inc.]. Австрал. пат. 152291, 30.07.53

Процесс приготовления для бумаги волокна очень высокой степени белизны из сульфатной или сульфитной целлюлоз состоит в предварительной отбелке целлюлоз гипохлоритом более чем до 65% степени белизны и последующей обработке частично отбеленной целлюлозы при постоянной конц-ии, но не менее 30% и т-ре ниже 55° перекисью щел. металла; общая щелочность перекиси составляет от 0,3 до 3,25%, в пересчете на NaOH, по отношению к абс. сухому весу волокна. Для получения максим. степени белизны волокон требуется от одного до двух дней. Л. М.

8397 П. Способ получения целлюлозы для бумаги и картона. Круглевский (Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff für Papier und Pappe. Kruglewsky Boris von) [Emil Mecke]. Пат. ГФР 887730, 29.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7773 (нем.)]

В качестве сырья используется навоз жвачных животных. Для удаления желудочной к-ты навоз обрабатывается щел. р-ром (конц-ии 0,2—0,5%) с последующим растворением (общеизвестными методами) нецеллюлозных примесей. М. Б.

8398 П. Способ этерификации бумаги. Нью (Verfahren zur Veresterung von Papier. New Archibald. Alan) [International Standard Electric Corp.]. Пат. ГФР 909653, 11.03.54 [Das Papier, 1954, 8, № 21/22, L115 (нем.)]

Для повышения прочности бумаги на разрыв во влажном состоянии последнюю обрабатывают карбоновой к-той, содержащей 2—5 атомов С, при т-ре свыше 60° (напр., 100—120°) в течение 5—60 мин. Т-ра и время обработки должны обеспечивать этерификацию лишь поверхностных слоев целлюлозных волокон. М. Б.

8399 П. Способ изготовления белой, устойчивой к мытью и истиранию бумаги и других поверхностей для письма и черчения. Вейхерт (Verfahren zur Herstellung von weißem, gegen Radieren und Waschen widerstandsfähigen Papier oder anderen Schreib- und Zeichenflächen. Weichert Kurt). Пат. ГФР 892112, 20.08.53 [Das Papier, 1954, 8, № 7/8,40 (нем.)]

На поверхность бумаги, картона, или подобного им материала намазыванием, пульверизацией или погружением наносится поверхностное покрытие, состоящее из воды, двуокиси титана, водорастворимого пластификатора (высший спирт), связующего (жидкое стекло) и тонкозернистого силиката или чистой кремневой к-ты, после чего обрабатываемый материал высушивается. Обработанная поверхность устойчива к истиранию и мытью и на ней можно писать свинцовым, хим., цветным или жирным карандашом, обычными чернилами или пастой для шариковой ручки, без повреждения поверхности (при стирании). Написанное можно стереть или смыть (увлажненной тряпкой) и повторить надпись. М. Б.

8400 П. Способ придания непромокаемости бумаге, картону, текстильным изделиям и аналогичным материалам и получаемые при этом продукты. Вуазен (Procédé d'impermeabilisation des papiers, cartons, textiles et materiaux analogues, et produits en resultant. Voisin M.). Франц. пат. 1044536, 18.11.53 [Ind. text., 1954. № 813, 595—596 (франц.)]

25—75% жирных оксикислот коры пробкового дуба сплавляют с 20—60% парафина и 5—15% озокерита; сплавление сопровождается полимеризацией и испарением ~20% от веса смеси. Затем полученный продукт (в кол-ве 15 вес. %) растворяют в р-рителе (85 об. %), состоящем из 60 об. % трихлорэтилена и 40 об. % этилового спирта и накатывают при помощи вала в виде тонкой пленки на обрабатываемый материал. Полученная пленка не смачивается водой (вода скатывается); она отличается пластичностью, прочностью, устойчивостью при т-рах вплоть до 160°, стойкостью к излому и разрыву и не изменяет продуктов, с которыми соприкасается. В. В.

8401 П. Способ обессмоливания в производстве бумаги (Process for removing resin in paper manufacture) [Deutsche Gold- und Silber-Scheldeanstalt, vormals Roessler]. Инд. пат. 49233, 10.53 [J. Scient. and Industr. Res., 1953, **12**, № 12, 576 (англ.)]

До переработки в бумагу целлюлоза обрабатывается в присутствии щелочей слабыми перекисными отщепляющими кислород соединениями. Н. С.

8402 П. Аппарат и способ нанесения поверхностного покрытия на бумагу (Apparatus and method for coating paper) [Combined Locks Paper Co.]. Англ. пат. 712564, 28.07.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 475—476 (англ.)]

Бумага имеет равномерную, однородную, плотную пленку, нанесенную в виде жидкого поверхностного покрытия на одну сторону ее, при прохождении полотна между валиком с твердой поверхностью и валиком с мягкой поверхностью, вращающимся в направлении, противоположном движению валика с твердой поверхностью. Бумага поддерживается и движется вместе с валиком, создающим натяжение бумажного полотна, при наложении поверхностного покрытия. Затем бумага проходит через второй зазор (также при сжатии) между тем же валиком с твердой поверхностью и вторым валиком с мягкой поверхностью, наносящим поверхностное покрытие на другую сторону бумажного полотна. Поверхностное покрытие прочно соединяется с бумагой прежде чем последняя пройдет второй зазор между валами. Угол расхождения между первым и вторым зазором должен быть менее 180°. Последним предотвращается образование морщин и складок на полотне бумаги. Скорость движения валиков регулируется раздельно. М. Б.

8403 П. Упаковочная бумага, препятствующая развитию плесени и разложению. Миспли, Мак-Рилл (Papier d'emballage pour agrumes traité pour empêcher le développement de moisissures et la décomposition. Mispley Robert G., MacRill John R.) [Grown Zellerbach Corp.]. Франц. пат. 1023954, 26.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9186 (нем.)]

Чтобы воспрепятствовать образованию плесени бумага, используемая для обертывания фруктов, напр. шелковка, обрабатывается 25—33%-ным р-ром дифенила (I) в смеси, состоящей из 75% парафинового масла и 25% парафина. Для устранения запаха I в р-р добавляется лимонное и (или) бергамотовое масло, в кол-ве 1,25—2,75% от I. М. Н.

8404 П. Аппарат для отмывки печатной краски и разбивки на волокна макулатуры. Рид (Apparatus for deinking and defibering wastepaper. Reid Charles S.). Пат. США 2649371, 18.08.53

Машина для отмывки печатной краски и обесцвечивания запечатанной бумаги, предназначаемой для переработки на бумажную массу, состоит из двух вертикально расположенных станин, поддерживающих находящиеся между ними: неподвижный барабан для отмывки и обесцвечивания бумажной массы, корыто, над которым помещается барабан, и вращающуюся ось, находящуюся внутри барабана и приводимую

в движение мотором. Питание барабана макулатурой осуществляется через загрузочную воронку, находящуюся на верхней части барабана. Нижняя часть барабана сетчатая, разъемная в донной части, состоит из двух частей, закрепленных петлями по краям верхней части барабана и откидывающихся в стороны при выгрузке из барабана (на расположенный под корытом транспортер) очищ. бумажной массы. Корыто, находящееся под барабаном, также разъемное, с отводящимися вверх половинками (при разгрузке барабана), служит для удаления из барабана отработанной жидкости, которая в процессе работы отводится из корыта через регулируемый вручную клапан. Для обеспечения подачи жидкости внутрь барабана через его центральную часть, вращающийся внутри барабана вал изготовляется двойным, с подачей жидкости через пустое пространство между внутренним валом и внешней, окружающей его трубой, снабженной множеством отверстий для пропуска жидкости внутрь барабана. На внешней поверхности вала осуществляется крепление радиально расположенных стержней с вращающимися роликами на концах. Последние служат для удаления скоплений массы с внутренней части барабана. Большое кол-во лопастей (гребков), для размешивания содержимого барабана, закрепляется также на внешней поверхности вращающегося вала. М. Б.

8405 П. Упаковка для табачных изделий. Гримм, Ланг (Wrappers for tobacco goods. Grimm H. A. G., Lang L. G. A.). Англ. пат. 699979, 18. 11. 53 [Chem. Zbl., 1954, **126**, № 40, 9186 (нем.)]

На 100 *кг* бумажной массы для папиросной бумаги в ролл дается 25 *кг* водн. р-ра или эмульсии из 5 ч. табачного экстракта и 3,55 *кг* едкого натра. Через 40 мин. добавляется 1 *кг* сернокислого глинозема, воск и (или) парафин и ароматные в-ва. М. Н.

См. также: 6752, 7016, 7018, 7022, 7023, 7025, 7223, 7353, 7356, 8301; 2358Бх.

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

8406. Новые волокна фирмы Дюпон. — (Du Pont news release.—), Text. J. Australia, 1954, **29**, № 5, 602—603 (англ.)

В полупромышленном масштабе фирмой Дюпон начато произ-во нового волокна тефлон — тетрафторэтиленового волокна, которое отличается исключительно высокой устойчивостью к нагреванию и хим. воздействиям. Разрывная прочность волокна тефлон с элементарным номером 1800 равна 3,0 *кг/см²* или 1,45 *г/денье*, удлинение 21,2%; прочность в мокром состоянии равна прочности в сухом. Начальный модуль 18,53 *кг/см²* или 9 *г/денье*, плотность 2,3, поперечное сечение волокна — круглое. Температура разложения 418°. Тефлон характеризуется высокой механической прочностью в широком интервале температур; оно сохраняет первоначальную прочность при +220—280° и —50°. Тефлон устойчив к действию HCl, HNO_3 и H_2SO_4. Только газообразный фтор и трифторид хлора при высокой т-ре и давлении, а также расплавленные щел. металлы разлагают тефлон. Абсорбция влаги тефлоном равна нулю. Способность к окрашиванию очень низка. Волокно тефлон применяется для изготовления фильтрующих материалов (для газов и жидкостей), прокладок и сальников в насосах и клапанах, прокладок для фланцев и других соединений, диафрагм для клапанов, спец. конвейеров и приводных ремней, электрич. обмоток и тросов, нитей и т. д. П. Ч.

8407. Мовиль — новое синтетическое волокно. Рази (Il Movil, nuova fibra sintetica dai molteplici impieghi. Rasi Giuseppe), Riv. tessile, 1954, **9**, № 11, 1271—1272 (итал.; резюме англ., франц., нем.)

8408. Полиэфиры и волокно «терилен». Хилл (Polyesters and «terylene» fibre. Hill Rowland), J. Roy. Inst. Chem., 1955, **79**, Jan., 19—21 (англ.)

Обзор способов получения исходных продуктов и волокна терилена. П. Ч.

8409. Получение синтетического полинакрилонитрильного волокна. 1. Получение волокна из сополимера акрилонитрила и эфира акриловой кислоты. 2. Исследование влияния условий формования волокна. Ясуда (アクリロニトリル系合成繊維に關する研究. 第[1]報. アクリロニトリルとアクリル酸エステルの共重合繊維について. 第[2]報. 紡糸條件について. 安田武), 繊維學會誌 Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1953, **9**, № 10, 489—494 (япон.)

1. Получен сополимер акрилонитрила и метил- или этилакрилата при различном соотношении мономеров (акрилонитрила от 10% до 30%) путем эмульсионной сополимеризации. Процесс сополимеризации протекает быстро. С увеличением содержания акрилата в сополимере растворимость сополимера увеличивается. Полученные сополимеры растворялись в ацетоне или в водно-ацетоновой смеси. Формование волокна проводилось по мокрому способу в води. р-р неоргапич. солей или в органич. разбавитель. На основании полученных эксперим. данных обсуждается вопрос о связи между хим. структурой сополимера и свойствами получаемого волокна.

2. Исследовалось влияние т-ры прядильной ванны в интервале 10—60° на изменения прочности и удлинения получаемого волокна. З. Р.

8410. Получение синтетического волокна винилон из частично омыленного поливинилацетата. Мори, Танака, Сакураи, Окада (ポリ酢酸ビニルの部分鹸化物を原料とするビニロンの製造に關する研究. 森昇, 田中毅, 櫻井潔, 岡田定行), 繊維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text and Cellulose Ind., Japan, 1954, **10**, № 4, 155—158 (япон.; резюме англ.)

Как известно, частично омыленный поливинилацетат не годится для получения винилона, так как ацетильные группы нарушают кристалличность поливинилового спирта при тепловой обработке волокон и поэтому нельзя получить волокна, достаточно устойчивые к кипящей воде. В статье показано, что в волокнах, спряденных из растворов смеси чистого поливинилового спирта и частично омыленного поливинилацетата, нет больших нарушений кристалличности поливинилового спирта, поэтому такие волокна более устойчивы к тепловым обработкам. П. Ч.

8411. Влияние среды на ацетилирование целлюлозы. Блум, Сунзи (Effect of medium in the acetylation of cellulose. Blume R. C., Swezey F. H.), Tappi, 1954, **37**, № 11, 481—483 (англ.)

Значительное ускорение р-ции ацетилирования целлюлозы достигается при ацетилировании ее при 140° смесью $(CH_3CO)_2O$ — CH_3COOK в среде диалкиламинов и γ-лактонов. Из диалкиламинов применялись диметилформамид, диэтилформамид, диметилацетоамид и др., из лактонов — γ-бутиролактон, γ-валеролактон. Для ускорения р-ции ацетилирования применялись также N-формилморфолин и N-ацетилморфолин. Применение указанных в-в в качестве среды при ацетилировании целлюлозы приводит к повышению скорости

р-ции в присутствии кислых катализаторов и без предварительной обработки целлюлозы. Влияние среды на скорость процесса этерификации авторы объясняют разрывом водородных связей между молекулами целлюлозы; поэтому влияние этих реагентов определяется значением их диэлектрич. постоянной. На скорость ацетилирования оказывает влияние и структура исходной целлюлозы: вискозный шелк ацетилируется быстрее, чем древесная целлюлоза. Высококипящие сложные эфиры (триацетин, диэтиленгликольдиацетат), кетоны не оказывают влияния на скорость р-ции ацетилирования, а жирные к-ты даже замедляют р-цию. П. Ч.

8412. Использование формальдегида в текстильной промышленности. Хелл (Formaldehyde. The multi-purpose finishing chemical. Hall A. J.), Fibres, 1955, **16**, № 1, 17—21 (англ.)

Свойства CH_2O, области его применения при обработке гидратцеллюлозных волокон (образование метиленовых эфиров), белковых волокон (дубление), а также волокна найлон. Приводятся данные об использовании CH_2O при изготовлении различных вспомогательных материалов, напр. реагентов, сообщающих волокнам водоотталкивающие свойства и т. д. П. Ч.

8413. Новое в области производств вискозного волокна. Кирмайер (Actualităţi în domeniul viscozei. Kirmaier G.), Ind. textilă, 1954, 5, № 12, 440—444 (рум.)

Рассматриваются пути усовершенствования технологич. процесса произ-ва вискозного волокна и, в частности, получение сверхпрочного волокна типа «ВХ». С. Б.

8414. Арнел — новое ацетатное волокно. Крэнбюль (Arnel — eine neue Acetatfaser der Celanese Corporation of America. Krähenbühl E. A.), Textil-Rundschau, 1955, **10**, № 2, 69—70 (нем.)

В США начато произ-во нового волокна из триацетата целлюлозы — арнел. После соответствующей фиксации при высоких т-рах ткань из арнела хорошо стирается, быстро сушится, не требует утюжки, не изменяет свою форму при стирках и вытягивании, выдерживает высокие т-ры при утюжке. Ткань устойчива к загрязнениям и к действию микроорганизмов; при высоких влажностях не сминается. Разрывная прочность волокна арнел в сухом состоянии 1,2—1,4 *г/денье*, в мокром — 0,8—1,0 *г/денье*; удлинение в сухом состоянии 22—28%, в мокром 30—40%; модуль эластичности 44 *г/денье*, уд. в. 1,3; гигроскопичность 3,2%. Влага, удерживаемая после центрифугирования, равна 10—11%. Плавится при 300°, начинает разлагаться и размягчаться при 250°. После двухнедельного нагревания при 130° арнел потерял 43, хлопок 62, а найлон 80% первоначальной прочности. При действии солнечного света ведет себя аналогично хлопку. Разб. к-ты не действуют на арнел, крепкие — разлагают. Для отбелки можно применить хлорит натрия, надуксусную к-ту, кислые или щел. р-ры гипохлорита натрия. Арнел окрашивается красителями для ацетатного шелка. Это волокно рекомендуется для получения смесей с шерстью и хлопком. П. Ч.

8415. Ардил — протеиновое волокно. Николсон (Ardil — proteinevezel. Nicholson J. R.), Textielwezen, 1954, **10**, № 9, 65—66, 68—69 (флам.; резюме франц.)

Ардил — протеиновое волокно, полученное из белка, содержащегося в арахисовых орехах. Имеет некоторое сходство с шерстью благодаря своей мягкости, извитости, упругости. Вырабатываются 3 вида волокна ардил: волокно «В» — 3,5/2 5 и 8 денье, волокно «F» — 2,3,5; 5 и 8 денье и волокно «К» — 12 и 22 денье, применяемое преимущественно для изготовления ковров. Ардил окрашивается теми же красителями, что и шерсть, но нужно избегать применения красителей, чувствительных к действию CH_2O. Ардил применяется в смеси с другими волокнами. С. Б.

8416. Получение и свойства белкового искусственного волокна ардил. Фрёлих («Ardil» — Proteinfaser: Darstellung; chemisch-physikalische Eigenschaften, Verwendung und Ausrüstung. Fröhlich H. G.), Z. ges. Textilind., 1955, **57**, № 5, 271—272, 275 (нем.)

Искусственное волокно ардил получается из белка земляного ореха. Для этого протеин растворяется в в р-ре NaOH и формуется в ванне, состоящей из к-ты, нейтр. солей, CH_2O и воды. Прядение идет с вытяжкой. Свежесформованное волокно подвергается дублению CH_2O или солями металлов. Физ.-мех. показатели волокна ардил приближаются к шерсти, но прочность на разрыв на 15—25% ниже. Устойчивость к действию щелочей, белящих реагентов, органич. р-рителей одинакова с шерстью. Ардил может быть переработан в смеси с шерстью, хлопком и вискозным штапельным волокном. А. П.

8417. Изучение процесса ацеталирования волокон из поливинилового спирта диальдегидами (1). Ацеталирование глиоксалем. Танабэ, Оно, Такэсима (ポリビニルアルコール繊維のジアルデヒドによるアセタール化に關する研究. 第1報. グリオキザールによるアセタール化. 田邊健一, 大野康次, 竹島寛治), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1954, **10**, № 4, 172—176 (япон.; резюме англ.)

Волокна из поливинилового спирта после тепловой обработки ацеталировали глиоксалем и исследовали свойства полученного волокна, которые зависят больше от условий проведения р-ции, чем от увеличения мол. веса при ацеталировании. Установлено, что, чем выше конц-ия катализатора, т-ра и продолжительность р-ции, тем легче образуются поперечные связи. Ацеталированное таким образом волокно более устойчиво к нагреванию во влажном и сухом состоянии, но разрывная прочность и прочность с узелком ниже, чем у волокон, обработанных CH_2O. Критические напряжение — деформация и эластич. обратимые деформации — удлинение ясно выражают характеристику поперечных связей. Способность к окрашиванию таких волокон очень низка. После обработки волокон NH_3 или этилендиамином улучшается способность к окрашиванию кислотными и прямыми красителями. П. Ч.

8418. Защита тканей против гниения и плесени. I. Ульрих (Der Schutz der Textilien gegen Verrottung und Schimmelbefall Prüfmethoden (I). Ulrich H. M.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 2, 187—189 (нем.)

Для защиты целлюлозных волокон от гниения рекомендуется изменять свойства поверхности волокна путем поверхностного ацетилирования, обработки CH_2O или образования на поверхности волокна солей тяжелых металлов целлюлозогликолевой к-ты. Повышение устойчивости к гниению достигается также созданием защитной пленки на поверхности волокон, напр., из поливинилацетата. Хранение в сухом помещении предохраняет волокна от гниения. Реагенты, применяемые для повышения устойчивости волокна к гниению, должны быть неядовитыми, не вымываться водой, не обладать запахом и цветом, не влиять на смачивание волокна. А. П.

8419. Действие кислот на хлопок и искусственный шелк. Байер (Die Wirkung von Säuren bei Baum-

wolle und Reyon. Baier Hermann), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 3, 261—265 (нем.)

Исследована кинетика процесса гидролиза хлопкового волокна. В присутствии различных к-т деструкция целлюлозы при действии к-т контролировалась по методу перманганатного числа (ПЧ). Исследование кинетики этого процесса показало, что между продолжительностью гидролиза и ПЧ почти прямолинейная зависимость существует лишь до значения ПЧ = 70 (т. е. при гидролизе 2 н. HCl при 25° в течение не более 72 час.). Между конц-ией к-ты и ПЧ прямолинейная зависимость наблюдается лишь для разб. к-т, т. е. при конц-ии ниже 1,0 н. HCl. При повышении т-ры гидролиза на 10° ПЧ увеличивается в среднем в 3,08 раза (гидролиз 1,0 н. HCl при 20—60° в течение 4 час.). Для слабых к-т (уксусная, молочная, винная, муравьиная и др. при конц-ии 1,0 н. при 40 и 50°) установлена прямая зависимость между pH и ПЧ. Добавление хлоридов к HCl вызывает пропорциональное увеличение ПЧ, возрастающее в зависимости от природы катиона в следующем порядке: Ca <K<Na. После действия к-т хлопковое волокно окрашивается метиленовой голубой лишь после дополнительной обработки кипящим 3%-ным р-ром NaOH. Заметное окрашивание хлопка наблюдается, когда его ПЧ не ниже 15. Автор считает возможным использовать метод ПЧ для быстрого определения повреждений хлопкового волокна в результате окислительной деструкции или действия к-т при условии отсутствия щел. обработки перед проведением определения. А. Я.

8420. К вопросу о характере разрыва волокна. Линде В. В., Роговина А. А., Ж. техн. физики, 1953, **23**, № 2, 1141—1148

Фактическая прочность текстильных волокон значительно ниже теоретич. расчетной прочности, которую получают на основе подсчета энергии внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Причинами этого является микро- и макронеоднородность волокна. Приведено 12 микрофотографий мест разрыва элементарных волокон вискозного шелка (блестящего и матированного), натурального шелка (сырца) и капрона. Показано, что в реальных волокнах разрыв происходит не одновременно по всему сечению, а по частям, поэтому прочность волокна полностью не используется. Повышение равномерности волокна по форме и размерам поперечного сечения и повышение его структурной однородности являются условиями повышения крепости волокна. М. Г.

8421. Определение работоспособности корда. Шпрингер (Über die Beurteilung des Arbeitsvermögens von Reifencord. Springer Arthur), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 2, 76—81 (нем.; резюме русс., англ.)

Параллельно разрывной прочности и разрывному удлинению корда была определена ударная прочность на приборе типа маятника с молотком. На этом приборе создаются весьма быстрые деформации (от 5 до 17 циклов в сек.), характерные для условий эксплуатации шин, в то время как обычные способы определения разрывных показателей (прочность и растяжение) основаны на медленных деформациях корда (примерно в 100 раз медленней, чем в условиях эксплуатации шин). По мере увеличения скорости деформации механич. показатели корда изменяются: прочность растет, а разрывное удлинение падает. Модуль упругости растет, а ударная прочность несколько падает по мере увеличения нагрузки на нить или при повышении вытяжки нити. После ряда многократных изгибов (более 100 000—200 000) ударная прочность корда также снижается. Ударная прочность значительно снижается при предварительном натяжении нити. Отдельные результаты измерений ударной прочности корда на маятниковом приборе с молотком сильно зависят от предварительного нагружения и от влажности нити: Поэтому совпадение результатов хуже, чем при определении прочности на разрыв при медленных деформациях. А. П.

8422. Микрохимические реакции химических волокон с серной кислотой. Бобет (Interessante Mikroreaktionen an Chemiefaserstoffen mit Schwefelsäure. Bobeth Wolfgang), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 3, 160—165 (нем.)

Для идентификации хим. волокон — целлюлозных, белковых, альгинатных, неорганических, синтетических — можно применить р-ры H_2SO_4 различных конц-ий. Приведены микрофотографии волокон, обработанных р-рами H_2SO_4. П. Ч.

8423. Новые методы анализа тканей. Кеннеди (New tools for the fabric technologist. Kennedy Robert K.), Canad. Text. J., 1953, **70**, № 23, 60—61 (англ.)

Описан простой метод определения компонентов смешанных волокон путем перевода их в р-р, напр.: ацетилцеллюлоза из смеси с дайнелом может быть удалена обработкой лед. уксусной к-той; дайнел — горячим ацетоном; найлон из смесей с шерстью или целлюлозой — обработкой 20%-ной HCl; шерсть из смесей с большинством новых акриловых волокон — обработкой 5%-ным NaOH или KOH. Хлопковые, вискозные и ацетатные волокна удаляются 60—65%-ной H_2SO_4, причем остается шерсть и большинство акриловых волокон. Диметилформамид удаляет акриловые волокна, оставляя целлюлозу или шерсть. Этот способ определения «внутренней структуры» позволяет анализировать окраску смеси, состоящей из различно окрашенных волокон. О. С.

8424. Температура усадки волокон как метод идентификации. Прибор для определения термоусадки волокон. Банкс, Джонстон (The temperature of contraction of fibres as an aid to identification — apparatus for test. Banks J. N., Johnston E. R.), J. Text. Inst., 1954, **45**, № 12, T1941—T1943 (англ.)

Кратко описан прибор для определения т-ры плавления волокон. Приведены т-ры плавления двух образцов найлона и перлона. П. Ч.

8425 П. Получение полиакрилонитрила. Ньюби (Production of polyacrylonitrile. Newby H.) [Chemische Werke Hüls]. Англ. пат. 701293, 23. 12. 53 [Chem. Abstrs. 1954, **48**, № 11, 6740 (англ.)]

Полиакрилонитрил незначительной полидисперсности получается при использовании водн. р-ров CO_2 в качестве источника ионов водорода. Так, напр. 52,8 *кг* H_2O, насыщенные при 5 *атм* 100 *г* CO_2 и 3,75 *кг* акрилонитрила вводятся в башню, в которой проводится полимеризация. В этот же аппарат добавляется 1 *кг* водн. р-ра, содержащего 11 *г* $K_2S_2O_8$, и 2,2 *кг* водн. р-ра, содержащего 22 *г* $NaHSO_3$. Р-р при 40—50° имел значение pH 4,0—4,5. Через 5 час. 80% мономера перешли в полимер. После спуска давления дисперсия полиакрилонитрила с pH 6,0—6,5 выгружается из аппарата. Из р-ра, высушенного полиакрилонитрила в диметилформамиде получалось высококачественное волокно формованием по сухому методу. З. Р.

8426 П. Пластические полимеры для изготовления волокон. Уэбб (Plastische polymere Massen, insbesondere für die Herstellung von künstlichen Gebilden, wie Fäden oder Fasern. Webb Myron Quentin) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ГФР 916348, 9.08.54 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 12, 1193 (нем.)]

Масса для изготовления волокон состоит из полимера, содержащего по крайней мере 85% акрилони-

трила и не менее 10% поливинилпиридина. Берется смесь сополимера нитрилов акриловой и метакриловой к-т с поливинилпиридином или акрилонитрила и стирола с поливинилпиридином. Ю. В.

8427 П. Растворы полиакрилонитрила (Production and use of acrylonitrile polymer solutions) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 712998, 4.08.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 11, 518 (англ.)]

Для получения прядильных р-ров полиакрилонитрила (нерастворимого в ацетоне) предлагается безводн. смесь нитрометана и карбоновых к-т с числом атомов С >1 и константой диссоциации $K = 1\times10^{-4}$—$2\times\times10^{-3}$ или их водн. смеси $K = 2{,}25\times10^{-5} - 2\times\times10^{-3}$. П. Ч.

8428 П. Волокнообразующие смеси полистирола и сополимеров стирола с акрилонитрилом. Лук, Мак-Доналд (Melt-spinnable, fiber forming blend of polystyrene and specific styreneacrylonitrile interpolymers. Look Alfred T., McDonald Joseph N. Jr) [The Dow Chemical Co.] Пат. США 2700657, 25. 01. 55

Для получения волокон из расплава предлагается смесь из 80—98% полистирола и 20—2% сополимера стирола с акрилонитрилом $\leqslant$20% (акрилонитрила), или тройного сополимера стирола, акрилонитрила ($\leqslant$20%) и α-метилстирола. П. Ч.

8429 П. Способ получения линейных полиамидов из лактамов. Шлак (Verfahren zur Herstellung von linearpolymeren Polyamiden aus Lactamen. Schlack Paul) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5008, 13. 10. 54

Способ получения линейных полиамидов из лактамов, содержащих не $\geqslant 7$ атомов в кольце, в присутствии спиртов, отличающийся тем, что лактамы нагреваются летучими, преимущественно третичными спиртами, в автоклаве до т-ры р-ции, затем спирт отгоняется и конденсация заканчивается обычным путем. Напр., 10 молей чистого ε-капролактама, $^1/_{15}$ моля солянокислой ε-аминокапроновой к-ты и 100 *мл* третичного бутанола (98%) нагреваются в автоклаве в отсутствие воздуха 1 час до 220°, а затем в течение 0,5 часа т-ра поднимается до 270° и поддерживается 4 часа, после чего давление снижают до 10 *мм* рт. ст. и отгоняют $\sim$7% лактама. Из расплава по обычному способу получают волокна с прочностью 4,8 *г/денье* и удлинением 28%. Вместо ε-капролактама можно применить ζ-энантолактам и адипин — NN'-дикапролактам. П. Ч.

8430 П. Способ непрерывной поликонденсации соли адипиновой кислоты с гексаметилендиамином при нормальном давлении. Людевиг (Verfahren und Vorrichtung zur drucklosen kontinuierlichen Polykondensation von adipinsaurem Hexamethylendiamin. Ludewig Hermann). Пат. ГДР 7577, 19.07.54

Поликонденсация соли адипиновой к-ты с гексаметилендиамином (АГ) производится в U-образной трубе в присутствии 2—15% в-в, образующих полиамиды (напр., к соли АГ может быть добавлено 15% капролактама), а также в присутствии воды. Реакционная масса пропускается через трубу с такой скоростью, что при выходе из трубы переходит полностью в высоковязкий расплав полиамида. После кратковременной эвакуации в той же трубе расплав направляется через отверстия фильеры для формования нити. Так, напр. поликонденсация соли АГ производится в течение 8—10 час. при 270° при добавлении 1 ч. лактама на 9 ч. соли АГ в присутствии 1/60 моля гексаметилендиамина на 1 моль соли АГ. U-образная труба изготовляется из нескольких разборных секций, обогреваемых раздельно. А. П.

8431 П. Способ получения линейных полиуретанов. Людевиг (Verfahren zur Herstellung von linearen Polyurethanen. Ludewig Hermann). Пат. ГДР 5003, 13.02.54

Патентуется способ произ-ва линейных полиуретанов из диизоцианатов или диизотиоцианатов с диолами. Компоненты смешиваются при слегка повышенной т-ре и образуют р-р, который подается на нагретый шнек. На шнеке полимер находится до тех пор, пока достигается нужная степень полимеризации, после чего он сразу формуется или подается на плавильную решетку. При этом способе работы процесс загрузки компонентов может происходить непрерывно. Пример: гексан-1,6-диизоцианат и бутан-1,4-диол загружаются в эквимолекулярных соотношениях в аппарат. Через рубашку пропускается сильная струя воды т-рой 65°. Через несколько минут образуется прозрачный р-р, который поступает в шнек, снабженный водяной рубашкой. В начале шнека т-ра 70—80°, но за счет теплоты р-ции она повышается до 100° и полиуретан затвердевает в виде пасты. В середине шнека т-ра превышает 100° и в конце шнека достигает 160°. При этой т-ре полиуретан становится хрупким и размалывается шнеком. Кусочки смолы поступают на плавильную решетку, т-ра которой 170°. Расплавленный полимер поступает в прядильный насосик, затем к фильтру и выпрядается в виде моноволокна. С. Б.

8432 П. Способ получения линейных политиоэфиров. Шлак (Verfahren zur Herstellung von linearen Polythioäthern. Schlack Paul) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen.]. Пат. ГДР 5571, 16.10.54

Способ получения линейных политиоэфиров из диэфиров гликолей и димеркаптанов отличается тем, что поликонденсация проходит как в водн. дисперсии, так и в присутствии органич. не смешивающихся с водой р-рителей. Поликонденсация проводится в открытом сосуде или под давлением при 70—140° и интенсивном перемешивании в присутствии моносульфидов, а также других водорастворимых соединений, не являющихся восстановителями тиоэфиров. Из расплавов полимера получают нити, которые могут вытягиваться на 100—300%. Так, к смеси из 0,1 моля гексаметилендимеркаптана, 0,2 моля щелочи, 0,1 моля кристаллич. сульфида натрия и 40 *мл* N-метил-α-пирролидона (на кипящей водяной бане) добавляют 0,1 моля гексаметилендибромида, тотчас же выделяются хлопья продуктов р-ции. После 4,5 час. интенсивного перемешивания полимер охлаждают, отсасывают и очищают многократным плавлением в воде. Выход почти количественный. Бесцветный и без запаха полимер плавится при 75°. Рекомендуется применять эфиры гликоля как гексаметилен-хлорид, β-метиленгексаметилендихлорид, гептаметилендибромид, гептаметиленгликоль - *бис* - бензолсульфоэфир, декаметилендибромид, ди-η-хлоргептилсульфид, декаметилен-ди-сернокислый натрий, ε-хлоргексилсернокислый натрий, ω-бромдецилсернокислый натрий. Из меркаптанов могут применяться триметилендимеркаптан, тетраметилендимеркаптан, β-метилгексаметилендимеркаптан, ω,ω'-димеркапто-*п*-дипропилбензол и др. П. Ч.

8433 П. Способ переработки глауберовой соли, образующейся в осадительной ванне при формовании вискозного волокна. Зинке (Verfahren zur Aufarbeitung des in den Fällbädern bei der Herstellung von Viscosegebilden anfallenden Glaubersalzes. Siecke Wolfhart) [Metallgesellschaft A.—G.]. Пат. ГФР 909622, 22.04.54 [Textil-Praxis, 1954, 9, № 9, 881 (нем.)]

Образующаяся в осадительной ванне при формовании вискозных волокон глауберовая соль подвергается восстановлению в две ступени: сначала она плавится при т-рах выше 32°, затем наносится в тонкоизмельчен-

ном виде на мелкозернистый восстановитель и проводится восстановление. А. П.

8434 П. Получение смешанных волокон из поливинилхлорида и производных целлюлозы. Гевер (Verfahren zur Verbesserung der Temperaturbeständigkeit von Kunstfäden aus Polyvinylchlorid oder Mischpolymerisaten des Vinylchlorids. Gewehr Rudolf). Пат. ГФР 886371, 13.08.53 [Textil-Praxis., 1953, 8, № 11, 989 (нем.)]

Перед формованием к поливинилхлориду или его сополимерам добавляется ⩽ 50% производных целлюлозы. После формования волокна вытягиваются в несколько раз. А. П.

8435. П. Получение волокон и пленок из смеси вискозы с полиамидами. Аменде, Эндер (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden, wie Fäden, Fasern oder Folien, aus Cellulosehydrat. Amende Joachim, Ender Willibald) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 885909, 10.08.53 [Textil Praxis., 1953, 8, № 11, 989 (нем.)]

В вискозу или медноаммиачный прядильный р-р замешивают щелоче-растворимые полиамиды, содержащие сульфамидные группы. А. П.

8436 П. Прядильный раствор из полиакрилонитрила. Хэм (Fiber-spinning compositions. Ham George E.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2660571, 24.11.53

Прядильный р-р содержит 5—35% сополимера, содержащего ⩽ 85 вес. % акрилонитрила. Р-рителем является смесь 70—99% хлорацетонитрила и 1—30% воды. А. П.

8437 П. Способ производства формованных изделий из раствора полиакрилонитрила (Procédé pour la fabrication d'articles façonnés à partir d'une solution d'un polymère d'acrilonitrile) [American Viscose Corp.] Швейц. пат. 294348, 16.01.54 [Chimia, 1954, 8, № 4, 102 (франц.)]

Патентуется способ произ-ва формованных изделий путем прядения р-ра полиакрилонитрила в ванну, смешивающуюся с р-рителем. Ванна должна состоять не менее чем на 50% из циклич. углеводорода, в цикле которого 6 атомов С. С. Б.

8438 П. Удаление солей из волокон, полученных при прядении поливинилового спирта по мокрому способу. Тояма (Removing salts in the wet-spinning of polyvinyl alcohol-type synthetic fiber. Toyama Hidenari) [Mitsubishi Rayon Co.]. Япон. пат. 1765, 5.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 1, 634 (англ.)]

15%-ный водн. р-р поливинилового спирта прядется при 45° в осадительную ванну, содержащую 380 *г/л* Na_2SO_4 и 30 *г/л* $ZnSO_4$. Волокна промываются водой при ~20° и вытягиваются на 300%, затем сушатся при 100°. П. Ч.

8439 П. Способ и аппаратура для формования волокна из расплава (Process and apparatus for melt spinning) [Inventa A.-G. für Forschung und Patentverwertung]. Англ. пат. 708173, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 10, ii 523 (англ.)]

Патентуется аппаратура для получения расплава поли-ε-капролактама с сокращенным временем подогрева расплава. Лактам загружается в нагреватель, из которого образующийся полимер в расплавленном состоянии поступает в резервуар и затем в прядильный насосик. Т-ра в нагревателе и резервуаре на ⩾ 15° выше т-ры плавления полимера и ниже т-ры прядения. Непосредственно перед формованием расплав полимера нагревается до т-ры прядения. П. Ч.

8440 П. Способ получения синтетических нематированных волокон из полимеров, преимущественно, найлона. Спанагел (Verfahren zur Herstellung von künstlichen, nichtmattierten Gebilden aus linearen Polymerisaten, vorzugsweise Polyhexamethylenadipinsäureamid. Spanagel Edgar William) [E. I. Du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ГФР 901332, 11.01.54. [Textil-Praxis, 1954, 9, № 6, 581 (нем.)]

В расплав до или после поликонденсации добавляют 0,005—0,05% индиффферентного в-ва с очень малым размером частиц, напр. TiO_2. П. Ч.

8441 П. Способ и аппаратура для производства штапельного волокна из полиамида. Шлак, Херале, Еле, Мёллер, Кунц (Process and apparatus for the manufacture of staple fibres of polyamides. Schlack P., Herele L., Jehle K., Möller P., Kunz K.) [Bobingen A.-G. für Textil-Faser]. Англ. пат. 711166, 23.06.54 [J. Text. Inst., 1955, 46, № 1, A15 (англ.)]

Извитые волокна из полиамида (состоящего преимущественно из остатков ε-аминокапроновой к-ты и содержащего мономер или низкомолекулярные полимеры) получаются путем вытяжки жгута, промывки его горячей водой, замасливания (если нужно) и сушки до содержания 10% влаги, причем все операции проводятся под натяжением. Затем жгуту придают извитость механич. путем при высокой т-ре и разрезают на штапельки, после чего обдувают током воздуха. П. Ч.

8442 П. Способ получения искусственных волокон по мокрому методу. Барратт, Роз (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden u. dgl. nach dem Naßspinnverfahren. Barratt-Harold, Rose Leslie) [Courtaulds Ltd]. Пат. ГДР 7530, 3.06.54

Непрерывный способ получения волокон отличается тем, что нить после выхода из осадительной ванны принимается на край гладкой кольцевой направляющей (имеющей форму колпака и находящейся на одной оси с приемным приспособлением), которая вращается с большей окружной скоростью, чем приемное приспособление (цилиндр, ролик, галета). При таком способе приема нити достигается лучший отжим; потери H_2SO_4 уменьшаются почти вдвое. Скорость прядения составляет 100 *м/мин* и более. Этот метод формования рекомендуется для вискозных и медно-аммиачных волокон. Отделка волокна может проводиться на приемном приспособлении. При получении вискозного шелка 150 денье колпак рекомендуется изготовлять из фарфора с диаметром на 38 *мм* больше диаметра приемного цилиндра. Приведены 3 схемы приема нити. П. Ч.

8443 П. Способ концентрирования прядильной ванны при производстве искусственного волокна (Tapa väkevöittää tekokuitujen valmistuksessa käytettäviä kehruuliuoksia) [A.—G. Kühnle, Kopp und Kausch]. Фин. пат. 26951, 10.04.54

Для использования тепла паров, образующихся при концентрировании прядильной ванны, из последней сначала удаляют газы, а пары направляют в теплообменники аппаратов для регенерации прядильной ванны. М. П.

8444 П. Прядение вискозного шелка. Кокс (Method of spinning viscose. Cox Norman L.) [E. I. Du Pont de Nemours and Co]. Канад. пат. 495701, 1.09.53

К свеженолученной вискозе добавляется 0,65—2,15% водорастворимого тиокарбоната (сверх кол-ва, содержащегося в вискозе), и молодая вискоза направляется на прядение. Формование производится в осадительной ванне, содержащей (в %) 4 — 11 H_2SO_4, 13—25 Na_2SO_4 и 1—20 $ZnSO_4$ с вытяжкой ⩾ 20%. А. П.

8445 П. Улучшение условий прядения вискозного волокна. Хуссонг, Бреннекке (Verfahren zur Verbesserung des Spinnvorganges. Hussong Maximilian, Brennecke Walter) [Zschimmer und Schwarz vormals Chemnitz]. Пат.

ГФР 885297, 3.08.53 [Textil-Praxis., 1953, 8, № 11, 989 (нем.)]

При прядении вискозного волокна к осадительной ванне добавляются в незначительном кол-ве продукты омыления сульфохлоридов, полученных при взаимодействии алифатич. углеводородов с SO_2 и Cl_2. Эти соединения могут быть добавлены в виде солей или свободных кислот. А. П.

8446 П. Способ получения пористой вискозной губки с гомогенной поверхностью. Финк (Verfahren zur Herstellung von feinstporigen Viskose-Schwammschichten mit homogener oberfläche. Fink Heinrich) [Rottweiler Kunstseidefabrik A.-G.]. Пат. ГФР 910334, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11084 (нем.)]

Массу, состоящую из низковязкой вискозы (с вязкостью по шарику ~ 50 сек.), соли с величиной частиц 0,1—0,6 *мм* и волокон длиной не более 10 *мм*, выливают в форму (высотой вдвое больше желаемой толщины пластины), коагулируют теплым воздухом при постепенном повышении т-ры и регенерируют гидратцеллюлозу действием насыщ. пара. П. Ч.

8447 П. Закрепление слоя ткани внутри вискозного кулича перед отделкой. Де Во, Эхерд (Inserting a cloth insert into a rayon cake before fluid treatment. De Vault Robert V., Echerd Ray J., Jr) [American Enka Corp.]. Пат. США 2645554, 14.07.53

Для радиального прохождения жидкости при отделке свежеспряденных куличей вискозного шелка предлагается последние изнутри выкладывать слоем ткани, пропускающей жидкость. Ткань кроме внутренней поверхности кулича должна покрывать частично его верхний и нижний торцы. Концы ткани на торцах натягиваются, из-за чего создается внутреннее натяжение стенок кулича. Обработка жидкостями и сушка производятся в условиях натяжения ткани и стенок кулича, после чего концы ткани освобождаются и перемотка нити производится в свободном состоянии. А. П.

8448 П. Производство штапельного волокна. Домке (Manufacture, of artificial staple fibre. Domke R) [Glanzstoff-Courtaulds Ges.] Англ. пат. 685460, 7.01.53 [Brit. Cotton Ind. Res. Assoc. Summary Curr. Liter., 1953, **33**, № 22, 730 (англ.)]

Для сохранения ножей, разрушаемых при резке кислого жгута, и для сохранения самого волокна, повреждаемого при прохождении в кислом виде через ряд роликов, предлагается производить резку жгута во время отделки между стадиями отбелки и кисловки. А. П.

8449 П. Получение медно-аммиачного шелка. Харц, Рейхле (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden durch Verspinnen von Kupferoxydammoniak-Celluloselösungen. Harz Walter, Reichle Alfred) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 886370, 13. 08. 53 [Textil-Praxis, 1953, 8, № 11, 989 (нем.)]

После обычного прядения и удаления Cu медно-аммиачный шелк в мокром виде подвергают вытяжке. Прядильная вода должна содержать $\leqslant$0,5 *г/л* и $\geqslant$2,5 *г/л* аммониевых солей, напр. $(NH_4)_2SO_4$. При низком содержании аммониевых солей возможно образование склеек, при слишком высоком содержании тех же солей волокно матируется. А. П.

8450 П. Получение медно-аммиачного прядильного раствора целлюлозы. Цунода (Process for making cupro-ammonium rayon spinning solution. Tsunoda Yoshio) [Asahi Kasei Kogyo Kabushiki-Kaisha]. Пат. США 2673811, 30.03.54

Медно-аммиачный р-р целлюлозы получается при растворении целлюлозы в медно-аммиачном р-рителе с помощью ультразвуковых волн. Мощность ультразвуковой установки 5—20 *ат* на 1 *см*^{2} поперечного сечения вибратора. А. П.

8451 П. Созревание ацетатного волокна. Асада, Нагоя (Aging of cellulosa acetate fibers. Asada Kosaku, Nagoya Ichinaga). Япон. пат. 2159, 18.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4835 (англ.)]

Ацетилцеллюлозное волокно погружается на 2—4 дня при 80° в 20%-ный водн. р-р CH_3COOH, содержащий 5% $(COONH_4)_2$. После обработки волокно с ацетильным числом 54—56 полностью растворяется в ацетоне. А. П.

8452 П. Сухой способ формования ацетатного волокна. Хирокава, Имада (Dry spinning of cellulosa acetate fibers. Hirokawa Kanji, Imada Minoho) [New Nippon Nitrogenous Fertilizers Co.]. Япон. пат. 609, 16.02.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 3, 1699 (англ.)]

25%-ный р-р ацетилцеллюлозы (содержание связанной CH_3COOH 54,4%) в ацетоне, нагретый до 35°, пропускается через фильеры на 500 отверстий. Диаметр отверстия 0,07 *мм*. Скорость формования 200 *м/м*. Элементарный номер волокна 2,6 денье. З. Р.

8453 П. Протеиновые волокна. Ферретт (Protein filaments. Ferrett A.). Австрал. пат. 158926, 7.10.54

Процесс получения белковых волокон по мокрому способу прядения отличается тем, что до получения прядильного р-ра глобулярные водонерастворимые белки обрабатывают одним или несколькими соединениями жирного ряда, содержащими ненасыщ. жирную к-ту или спирт с тремя или более двойными связями. Это соединение химически соединяется с белком и после сушки не растворяется. П. Ч.

8454 П. Прядильные растворы полипептида в трихлоруксусной кислоте. Бамфорд, Ханби (Polypeptide-trichloroacetic acid spinning solution. Bamford Clement Henry, Hanby William Edward) [Courtaulds Ltd]. Пат. США 2697085, 14.12.54

Предложен прядильный р-р полипептида в смеси дихлор- и трихлоруксусной к-ты. Полипептиды получают при полимеризации *dl*-ангидрида α-аминокарбоновой к-ты в р-ре в присутствии инициатора, содержащего активный атом водорода (1 ч. на 350 ч. ангидрида α-аминокарбоновой к-ты.) П. Ч.

8455 П. Производство волокна из декстрана. Денистон (Dextran filament manufacture. Denistion George L.) [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. США 2674517, 6.04.54

Декстран обрабатывается водн. р-ром смолы типа мочевиноформальдегидной, меламинформальдегидной или их эфиров. Р-р выдавливается в кислую прядильную ванну. А. П.

8456 П. Подготовка штапельного волокна для последующих водных обработок (Preparation of staple fibres for subsequent washing treatment) [Spinnfaser A.-G.]. Англ. пат. 790612, 26.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 10, ii 521 (англ.)]

После прохождения через резательные головки штапельное волокно током теплого воздуха распределяется по наклонной U-образной направляющей плоскости, по которой непрерывно течет жидкость, и направляется на ленту конвейера, расположенного у нижнего конца направляющей плоскости. При таком способе подачи резаного штапеля для дальнейших обработок избегают образования уплотненных комков волокна. П. Ч.

8457 П. Антистатические препараты. Унисор (Processing of textile yarns, threads, filaments and the like. Winsor P. A.) [Shell Refining and Mar-

keting Co. Ltd]. Англ. пат. 703499, 3. 02. 54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **30**, № 359, 84 (англ.)]

Для снижения электростатич. заряда предлагается обрабатывать волокна такими составами, которые изменяют заряд и при соответствующем кол-ве их на волокне снижают заряд на волокне до 0. В качестве препарата предлагается смесь минер. масла, поверхностноактивного в-ва, растворимого в маслах (типа жирных в-в с спиртовыми группами) и антистатич. препарата на основе изомочевины, изотиомочевины, гуанидина, иминазола, имидазолина, пиримидина и их производных. В примерах приводятся О-этилмочевина, S-додецилтиомочевина, 1-гуанидонпальмитиновая к-та, 2-ундецилимидазолин, 1-бензил-2-гептадецилбензиминазол. В качестве растворимых в жирах поверхностноактивных в-в приводятся двухосновные спирты или их эфиры, напр. глицерилдиолеат. Так, напр., для снижения электростатич. заряда волокна найлон предлагается обработка смесью 89,5 ч. рафинированного минер. масла с вязкостью 65 сек при 60° (т. вспышки 174°), 2,5 ч. 1-β-гидроксиэтил-2-гептадецилениимидазола, 5,0 ч. глицерилдиолетата и 3,0 ч. нонаэтиленгликольмоноолеата. Этот препарат легко эмульгируется в воде при разбавлении в 10 раз и легко удаляется с волокна при промывке. А. П.

8458 П. Дубление волокон из молочного или соевого казеина хромовыми солями. Феррети (Verfahren zum Unlöslichmachen von Fäden oder Fasern aus Milch- oder Sojabohnencasein mit Chromsalzen. Ferretti Antonio). Пат. ГФР 885460, 6.08.53 [Textil-Praxis., 1953, **8**, № 11, 989 (нем.)]

Для дубления применяются соли Cr в смеси с какой-либо другой солью, напр. NaCl, или в присутствии этой соли и какой-либо соли Al. Обработка производится при т-рах выше 25°. В ванне может одновременно присутствовать CH_2O. А. П.

8459 П. Матирование искусственного шелка. Симадзу (Delustering treatment of rayons. Shimazu Kosuke). Япон. пат. 3446, 21. 07. 53 [Chem. Abstrs. 1954, **48**, № 13, 7912 (англ.)]

Искусственный шелк погружается в водн. эмульсию бентонита (5° Bé), содержащую 1/30 объемн. ч. CH_2O, затем промывается, сушится, после чего опять погружается в р-р желатины (2° Bé), промывается и сушится. П. Ч.

8460 П. Способ полного или частичного матирования и утяжеления волокон или пленок из гидратцеллюлозы или производных целлюлозы. Джонсон, Марш, Роско, Вуд (Verfahren zum vollständigen oder teilweisen Entglänzen und Beschweren von künstlichen Gebilden, wie Fäden oder Filme, aus Cellulosehydrat oder Cellulosederivaten. Johnson Rowland Nicholas, Marsh John Thompson, Roscoe William Hilton, Wood Frederick Charles) [Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd]. Пат. ГФР 920751, 29.11.54 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 2, 193 (нем.)]

Искусственные волокна или пленки обрабатывают нерастворимыми в воде продуктами конденсации (не образующими смолы) альдегида с мочевиной, тиомочевиной, цианамидом или с соединением, содержащим аналогичные группировки. Продукт конденсации, преимущественно альдегида и метиленмочевины, добавляют в прядильный р-р. Можно вводить продукт конденсации в виде дисперсии, содержащей диспергатор или защитное вещество. П. Ч.

8461 П. Обработка полиуретановых волокон. Раковский, Вильямс, Вильсон (Treatment of artificial threads filaments fibres and the like. Rakowski L., Williams H. M. G., Wilson D. L.) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 717968, 3. 11. 54 [Brit. Rayon and Silk J., 1955, **31**, № 369, 86—88 (англ.)]

Политиоуретановые волокна становятся устойчивыми к действию тепла после обработки их эпоксисоединениями, напр. эпихлоргидрином, глицидом, окисью этилена при 0—10° в течение 10 час. Обработанные волокна вытягиваются при 45° по крайней мере на 50%. П. Ч.

8462 П. Обработка текстильных волокон. Мак-Фарлан, Мус (Textile filament treatment. McFarlane Samuel B., Moos Gilbert E.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 507669, 23.11.54

Волокна, состоящие в основном из полиуретанов и поликарбамидов, нагреваются в р-ре CH_2O и NaOH (которого вводят в кол-ве, достаточном для поддержания pH $\leqslant$10). Обработка может проводиться и в присутствии фосфата натрия и NaOH (для поддержания pH р-ра $\leqslant$10). Напр., волокна из полиуретана, полученного из 1,4-бутандиола и тетраметилендиизоцианата, нагреваются в р-ре, содержащем 10—80 вес. % CH_3OH, 10—90% CH_2O и 0,1—10% NaOH (pH р-ра $\leqslant$10). П. Ч.

8463 П. Способ облагораживания сформованных изделий из полиамидов (Verfahren zur Veredlung von geformten Gebilden aus Polyamiden). Пат. ГДР 7381, 14.06.54

Способ облагораживания сформованных изделий, особенно нитей из линейных полиамидов, отличается тем, что изделия до или в процессе упрочнения обрабатывают при 40—100° спиртом или амидом. Напр., нити, полученные при формовании поли-ε-капролактама через фильеры с отверстием 0,6 *мм* и содержащие 8,0% ε-капролактама, вытягивают со скоростью 100 *м/мин* между двумя парами вальцев в 75%-ном водн. р-ре ε-капролактама при 85° или вытягивают в 4 раза со скоростью 400 *м/мин* в р-ре C_2H_5OH при 70°. П. Ч.

8464 П. Обработка волокна из поливинилового спирта *бис*-**(2,2-диэтоксиэтил)-сульфидом. Сакурада, Ямамото** (Treatment of polyvinyl alcohol fibers with bis (2,2-diethoxyethyl) sulfide. Sakurada Ichiro, Yamamoto Akira) [Nippon Chemical Fibers Research Institute, Inc.]. Япон. пат. 4822, 26. 09. 53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11073 (англ.)]

Волокно обрабатывается 2 часа при 80° в р-ре, содержащем 2,5% $[(C_2H_5O)_2CHCH_2]S_n$ (n = 1,2 или 4), 7% H_2SO_4 и 10% Na_2SO_4 при модуле ванны 1 : 40. После обработки волокно выдерживает нагревание в воде под давлением при т-рах до 130° в течение 1 часа. З. В.

8465 П. Вытягивание полиамидного волокна при повышенных температурах. Мак-Клеллан (Synthetic filaments. McClellan William R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 499002, 5. 01. 54

Полиамидная нить подвергается в трубке вытяжке при нагревании выше 80°, но ниже т-ры плавления полиамида. После вытяжки в обогреваемой трубке нить охлаждается до т-ры ниже 50°, двигаясь в том же направлении, что в трубке. Охлаждение производится водой или другой жидкостью. Обогрев трубки производится снаружи с тем, чтобы нить обогревалась равномерно путем передачи тепла от стенок. А. П.

8466 П. Сплав для фильер для формования вискозного волокна. Симомура (Nozzle alloy for spinning of viscose-type synthetic fibers. Shimomura Koji) [Tachikawa Research Institute Inc.]. Япон. пат. 312, 27.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 3, 1230 (англ.)]

Сплав для изготовления фильер содержит (в %) помимо железа — C < 0,05, Si < 0,43, Mn 0,13—0,17, P 0,032—0,034, S 0—0,015, Cr 18,11—19,31, Ni 10,0—12,0, Mo 2,24—2,26. Cu 0,33—1,59. Филберы из этого сплава штампуются при высокой т-ре или формуются под давлением. А. Н.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

8467. Состав жирных кислот масла из семян *Beincasa cerifera* Savi. Сетхи, Аггарвал (Component fatty acids of the oil from the seeds of *Beincasa cerifera* Savi. Sethi S. C., Aggarwal J. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 12B, 853—854 (англ.)

Изучалось масло (М) семян *Beincasa cerifera* Savi (разновидность Agra). М получают экстракцией ядер (48% от веса семян) петр. эф. (60—80°), с выходом 44,3%. М — прозрачное, светложелтого цвета, n_D^{25} 1,4739; d_{30}^{30} 0,9196; вязкость при 30° 46,67 *сст*, к. ч. 3,4; число омыления 189,1; и. ч. (по Вийсу) 125,0; ацетильное число 14,9; родановое число 87,2; число Генера 94,65; растворимых жирных к-т 0,2%; насыщ. к-т 16,95%; неомыляемых 1,47%. Анализом метиловых эфиров, полученных из жирных к-т после разделения их методом свинцовых солей, установлено, что М содержит 1,02% линоленовой, 62,36% линолевой, 20,03% олеиновой, 10,56% пальмитиновой, 5,76% стеариновой и 0,27% арахиновой к-ты. Повторной перекристаллизацией неомыляемых из спирта выделен ситостерин, т. пл. 140—141°, ацетат т. пл. 130°. Н. Л.

8468. Химическое исследование *Sesbania aegyptica*. Мухаммад Хуршид Бхатти, Каримулла (Cemical investigations on *Sesbania aegyptica*. Muhammad Khurshid Bhatty, Karimullah), Pakistan J. Sci. Res., 1954, **6**, № 2, Pakistan J. Scient. Res., 70—73 (англ.)

Изучено масло (М) семян *Sesbania aegyptica*. Вес 100 семян ~1,5 *г*, содержание влаги 10,90%, золы 3,00%, протеинов (N × 6,25) 26,25%, волокнистого материала 13,20%, масла 6,00%, углеводов 40,65%. Экстракцией измельченных семян эфиром, получают М: n_D^{25} 1,4768; d^{15} 0,9320; вязкость (при 20,2°) 33 *сст*, число омыления 185; и. ч. 108; кислотное число 4,91; неомыляемых 1,75%; число Геннера 95,2%; ацетильное число 16; число Рейхерта-Мейселя 0,55; число Поленске 0,44; родановое число (24 час.) 66; насыщ. к-т (Бертрам) 22,4%. М омыляют, к-ты разделяют на твердые и жидкие, превращают их в метиловые эфиры и анализируют. Найдено, что М содержит глицериды (в %): олеиновой 41,94; линолевой 31,16; линоленовой 3,84; пальмитиновой 11,02 и стеариновой к-ты 10,29. Неомыляемые состоят из фитостерина (т. пл. 126°, ацетильное производное, т. пл. 106°) и маслянистого в-ва неизвестного состава. Н. Л.

8469. Химический состав масла семян *Xanthium strumarium*. Рао, Кебра (Chemical composition of gokhru seed oil. Rao C. V. N., Kebra P. D.), Indian Soap. J., 1954, **20**, № 4, 103—104 (англ.)

Изучен состав жирных к-т масла (М) семян *Xanthium strumarium*. М получают из ядер экстракцией р-рителями, выход 33,1% от веса ядер, d^{25} 0,9110; n_D^{25} 1,4713; число омыления (ЧО) 199,8; ИЧ. (Вийс) 119.9; ИЧ. (Уоберн) 125,9; диеновое число (толуол) 9,27; неомыляемых 0,66%; твердых жирных к-т (по Бертраму) 10,27%. Смесь жирных к-т (ЧО 207,3; И Ч (по Вийсу) 125,9) разделяют на жидкие (92,8%; ЧО 208,8; ИЧ. 134,9) и твердые (7,2%, ЧО 195,7; ИЧ. 4,8). При бромировании жидких к-т получен осадок, растворимый в этиловом эфире и не растворимый в петр. эфире, что указывает на присутствие линолевой и отсутствие линоленовой к-ты. Анализом полученных из жидких к-т метиловых эфиров установлено, что М содержит 36,66% олеиновой и 52,22% линолевой и *изо*-линолевой к-т. Общее содержание насыщ. к-т 11,12%. Н. Л.

8470. Масло *Simmondsia californica*, жидкий воск и его применение. Уэлс (Jojoba oil, a liquid wax, and some of its applications. Wells Franklin B.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 5, 253—254 (англ.)

Изучено масло *Simmondsia californica*, полученное экстракцией бобов. Вес 1000 шт. бобов 0,1296—1,3003 *г*., содержание влаги 4,1%. Экстракция размолотых бобов бензолом в течение 100 час. дает с выходом 45,2% масло янтарного цвета с слабым приятным запахом, темнеющее при нагревании до 300° и снова светлеющее при стоянии на холоду; d_{25}^{25} 0,8638; d_4^{25} 0,8613; n_D^{25} 1,4636; ИЧ. по Ганусу 80,82; число омыления (ЧО) 90,0: процент неомыляемых 51,7; ИЧ омыляемых 80,2; ИЧ неомыляемых 81,3; вязкость 26,34 *сст* при 38° и 6,54 *сст* при 94°. При высушивании масла над P_2O_5 в течение 20 месяцев ЧО и ИЧ не меняются, n_D увеличивается на 0,0008. Спирты и к-ты масла могут найти применение в произ-ве смазок, лаков, тканей, резины, пластмасс, косметич. и фармацевтич. препаратов и др., а также в качестве исходных в-в для получения большого числа различных соединений. Н. Л.

8471. Селективная экстракция растительных масел фурфуролом. Мотта (La estrazione selettiva degli oli vegetali mediante furfurolo. Motta O.), Riv. ingegneria, 1953, **3**, № 10, 1151, 1153, 1157, 1159, 1161, 1163 (итал.)

Описан известный способ фракционирования растительных масел путем экстракции селективным р-рителем — фурфуролом. Фракционирование имеет целью получение продуктов с более высоким ИЧ типа высыхающих масел и продукта с более низким ИЧ, служащего для пищевых целей. Описаны все стадии разработки и внедрения: лабор. исследования (выбор р-рителя, разработка непрерывного способа, расчет колонн, выведение соотношения р-рителя и масла; работа на полузаводской установке с одной колонной с соевым и льняным маслами и работа в заводском масштабе на установке для соевого масла с 2 колоннами. На заводской установке р-рителем служит смесь фурфурола с тяжелым бензином с пределами выкипания 100—150°. Описана аппаратура, приведены технологич. схемы и результаты работы установок. Описанный способ в особенности подходит для фракционирования соевого масла А. Я.

8472. Центробежные сепараторы для очистки сырых растительных масел. Мёллер (Zentrifugal-Separatoren für die Reinigung roher Pflanzenöle. Möller O.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 5, 336—344 (нем.)

Рассмотрены примеси, типичные для сырых масел, и способы их удаления. Содержание механич. примесей растет вместе с увеличением интенсивности прессования. Удаление механич. примесей и слизистых в-в вместе с соапстоком снижает выход масла и затрудняет дальнейшую обработку соапстока, способы отстаивания и фильтрования масла на фильтрпрессах недостаточно эффективны. Предлагается и описывается предварительная очистка масла от механич. примесей в 2—3 фазы: вибросито, барабанная центрифуга и полировочная тарельчатая центрифуга. При наличии больших кол-в слизистых в-в (лецитина) требуется гидратация и разделение на центробеж-

ных сепараторах. Разбираются принципы центробежного разделения, типы центробежных сепараторов. А. Я.

8473. Непрерывно действующий гидрататор. Питкевич М. Г., Богословский С. Г., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 2, 8—11

Для осуществления метода очистки масла, устраняющего образование значительного отстоя, предложен гидрататор непрерывного действия, представляющий собой вертикально установленный цилиндр (диам. 700 *мм*) из листовой стали с конусными, съемными дном и крышкой. Гидрататор имеет боковые штуцера для ввода р-ра соли (диам. 25 *мм*, на расстоянии 200 *мм* от верхнего края цилиндра) и для подвода масла (диам. 35 *мм*, на расстоянии 130 *мм* от нижнего края цилиндра). В нижнем конусе имеется патрубок диам. 50 *мм* для спуска р-ра и масла, в верхнем — патрубок диам. 35 *мм*, соединенный трубой с нижним боковым отверстием контрольного аппарата (второй гидрататор). Внизу гидрататора установлен барботер—звездочка для подачи масла мелкими струйками. Каждая радиальная трубка имеет 8 отверстий диам. 4 *мм*, живое сечение всех отверстий 804 *мм*^{2}. Гидрататор заполняют р-ром поваренной соли и через барботер подают масло. За период прохождения масла через р-р происходит гидратация с формированием осадка, который вместе с маслом выносится из гидрататора и направляется в контрольный аппарат, где он вместе с маслом поднимается кверху и выходит из аппарата. На основании проведенных опытов по гидратации соевого прессового масла, рекомендованы оптимальные условия процесса: т-ра масла 42—45°, конц-ия р-ра поваренной соли 1%, высота столба соляного р-ра 2200 *мм*. При этих условиях за короткий срок выделяются в-ва, коллоидно-растворенные в масле. КЧ снижается на 0,3—0,9 *мг* КОН. Отпадает необходимость использования контрольного аппарата из-за отсутствия перебросов соляного р-ра с маслом. Рекомендуется, при применении рамочных фильтрпрессов для фильтрации гидратированного масла, предварительно формировать осадок за счет удлинения пути движения масла до фильтрпрессов. Н. Ф.

8474. Определение относительной вязкости в качестве пробы на чистоту горчичного масла. Митра, Рой (Relative viscosity as a purity test for mustard oil. Mitra S. N., Roy S. C.), Current Sci., 1954, 23, № 2, 50—51 (англ.)

В целях обнаружения фальсификации горчичного масла предлагается пользоваться показателем относительной вязкости, которая для чистого горчичного масла выше, чем у других масел (за исключением касторового масла) и равняется 60,2—63,0 (вискозиметр Оствальда, т-ра определений 40°). Если образец масла покажет относительную вязкость ниже 59, то можно предполагать примесь. Автор считает предлагаемый метод точнее, чем определение ИЧ, числа омыления и показателя преломления. А. Я.

8475. Современные достижения в области противоокислителей для пищевых продуктов. Крейбилл, Дьюган (Antioxidants new developments for food use. Kraybill H. R., Dugan L. R., Jr), J. Agric. and Food Chem., 1954, 2, № 2, 81—84 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв. А. Я.

8476. Липоксидазное окисление свиного жира. Бушкова Л. А., Ларионова И. П., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молоч. пром-сти, 1955, № 3, 69—72

Приведена методика определения липоксидазной активности мышечных экстрактов. В колбу, помещенную в термостат при 30°, вносят 20—25 *г* олеиновой к-ты или свиного жира, не содержащих перекисей и эпоксидного кислорода, 20—25 *мл* водн. экстракта фермента, 10—20 *мл* водн. р-ра эмульгатора, 1,0 *мл* фосфатной буферной смеси с pH 8,04, встряхивают и образовавшуюся эмульсию оставляют в термостате на 20—40 мин. Затем, разделив эмульсию на две равные части, добавляют к одной 50—100 *мл* хлороформа, к другой 50—100 *мл* эфира и оба р-ра центрифугируют. Для лучшего разделения эмульсии добавляют небольшое кол-во хлористого натрия. После разделения смеси из хлороформенного и эфирного слоев берут по 5—10 *мл*, в которых параллельными пробами определяют в хлороформенном р-ре перекиси, а в эфирном — эпоксигруппы. В качестве эмульгаторов был использован 20%-ный водн. р-р олеиновокислого натрия или 0,25%-ные водн. р-ры алкиловых эфиров алкилэтиленгликолей. Приведены таблицы с результатами исследований. Показана кинетика р-ции ферментативного действия липоксидазы на олеиновую к-ту и свиной жир. Н. Ф.

8477. Спектрофотометрическое изучение процесса прогоркания масел. Вольф (Etude spectrophotometrique du rancissement des huiles. Wolff J.-P.), Parfum. mod., 1954, 46, № 39, 53—61 (франц.)

Описаны основные принципы УФ-спектрофотометрии и ее применения для изучения процесса окисления натуральных жировых в-в. При изучении процессов окисления природных масел (оливковое, миндальное, кукурузное и масло земляного ореха) установлено, что окисление жиров и масел протекает аналогично окислению этиллинолеата. Первая стадия окисления — образование гидроперекисей — сопровождается изомеризацией двойных связей, вследствие чего получается до 1% линолевой к-ты с сопряженными связями. Окисление сопровождается вторичным процессом — образованием непредельных кетонов. Разрушение гидроперекисей при рафинации масла не возвращает маслу качества свежеполученного продукта. Е. Ш.

8478. О вязкости растительных масел. Купчинский П. Д. Маслоб. жир. пром-сть, 1954, № 5, 23—24

Изучена зависимость вязкости растительных масел, определяемой с помощью шарикового вискозиметра, от т-ры. Кислотное число исследованных масел не превышало 0,25. Найдено, что масла располагаются в следующий ряд по убывающей вязкости: оливковое, арахисовое, кунжутное, хлопковое, подсолнечное, соевое, льняное. При комнатной и более низких т-рах отмечается значительное различие в вязкости, при повышении т-ры вязкости сближаются, достигая при 100° практически одинаковой величины 6,8 *спуаз*. А. Я.

8479. Причины окраски соевого «лецитина». Сколфилд, Даттон (Sources of color in soybean «Lecithin». Scholfield C. R., Dutton Herbert J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 6, 258—261 (англ.)

Исследована хим. природа пигментов и их влияние на цвет соевого «лецитина». Методами спектрального анализа и хроматографии установлено присутствие и распределение различных пигментов между маслом и лецитином. Установлено, что цвет соевого лецитина определяется каротиноидами (3/4 которых составляет лутеин), коричневыми пигментами и изредка порфиринами. При промывке водой сырого масла ксантофиллы преимущественно отходят вместе с лецитином, а каротин практически в нем отсутствует. Коричневые пигменты, являющиеся, повидимому, продуктом взаимодействия альдегидов и аминов, в большом кол-ве образуются под влиянием нагрева при отгонке р-рителя. Отбелка перекисью водорода значительно сильнее действует на каротиноиды, чем на коричневые пигменты. А. Я.

8480. Состав жирных кислот жира печени индийской акулы. Патхак, Панде (Component fatty

acids of indian shark liver oil. Pathak S. P., Pande G. D.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 1, 7—9 англ.)

Исследован состав жирных к-т жира печени акулы *Carcharias melanopterus*. Найдено, что смесь жирных к-т содержит следы лауриновой к-ты, 4,4% миристиновой, 18,5% пальмитиновой, 9,0% стеариновой, 1,8% арахиновой, а также ненасыщ. к-ты C_{14} (2,8%), C_{16} (12,8%), C_{18} (19,9%), C_{20} (19,0%), C_{22} (7,3%) и C_{24} (4,3%) различной степени ненасыщенности. Жир принадлежит к IV группе по классификации Tsujimoto.

Н. Л.

8481. Рыбий и китовый жиры. Происхождение, общая характеристика, разделение глицеридов, изменение при хранении и противоокислители. Креас (Les huiles de poissons et de baleines. Origine caractères généraux, séparation des glycérides, altérations anti-oxygènes. Creac'h P.), Oléagineux, 1954, 9, № 10, 675—683 (франц.)

Приведены составы рыбьего и китового жиров и зависимость их от ряда внешних условий. Описаны методы разделения глицеридов кристаллизацией при низкой т-ре в присутствии р-рителей, изменения жиров при хранении за счет ферментативного гидролиза и окисления, и противоокислители, предохраняющие жиры от окисления.

Ф. Н.

8482. Техно-химический состав сала кашалота и изменения его при обезжиривании. Колчев В. В., Мариева З. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1953, 25, 151—158

Исследовался состав сала кашалота (содержание влаги, жира и плотного остатка). Содержание влаги определялось отгонкой с толуолом (три раза со свежим р-рителем); содержание жира в соединенных толуольных экстрактах — отгонкой р-рителя; плотный остаток — высушиванием в сушильном шкафу обезвоженной и обезжиренной навески. Наибольшее кол-во влаги и плотных в-в и наименьшее кол-во жира находится в поверхностном слое сала толщиной до 20—25 *мм*, основное кол-во жира — в среднем слое. Обезжиривание сала проводилось 2-мя методами: 1) выдавливанием жира из сала с последующей обработкой выжатого остатка эфиром (образец сала растирается в ступке (выдавливание) с кварцевым песком, остаток смешивается с сернокислым натрием для обезвоживания и обрабатывается серным эфиром). В остатках сала находится жир менее ненасыщ., чем выдавленный жир; 2) экстрагированием жира из сала кашалота дихлорэтаном без предварительного прессования и из отпрессованного сала.

Н. Ф.

8483. Получение китового жира в котлах различных систем на китобазе «Слава». Мрочков К А., Тр. Всес. н.-и. ин-та рыб. х-ва и океаногр., 1953, 25, 126—140

Изучение процесса получения жира в котлах с открытым и закрытым ротором и котле Гартмана показало, что выход жира зависит от системы котлов и качества сырья. Максим. выход жира 75% был получен при переработке сырья в котлах с закрытым ротором, в котле с открытым ротором и в котле Гартмана —70% от жира в сырье. Выход жира из подкожного сала и брюшины 48% (котел Гартмана), из смешанного сырья 15% (котел с открытым ротором) и 16% (котел с закрытым ротором). Отходы жира с граксовыми водами очень велики: в котлах Гартмана 30%, в котлах с открытым ротором 27,5% и в котлах с закрытым ротором 23% от содержания жира в сырье.

З. М.

8484. Новые способы получения и облагораживания масел и жиров. Кауфман (Nuovi metodi di produzione e di nobilitazione degli olii e dei grassi. Kaufmann H. P.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1955, 32, № 2, 29—37 (итал.)

Обсуждаются вопросы рационализации существующих и внедрения новых способов получения животных и растительных жиров и масел и их переработки. А. Я.

8485. Расщепление жиров в небольшом масштабе. Берджер (Small scale fat splitting. Berger Ralph), Soap and Sanit. Chemicals, 1954, 30, № 3, 93, 95, 97, 99, 179, 181 (англ.)

Описана установка для получения небольших кол-в жирных к-т и глицерина, перерабатывающая 240 *кг* низкосортных жиров в 1 час и сохраняющая основные преимущества крупных современных установок. Установка включает непрерывно действующую колонну для расщепления под высоким давлением при т-ре 260°, работающую по способу Колгэт-Эмери, дистилляционный аппарат для жирных к-т, действующий непрерывно при абс. давл. 5—7 *мм* рт. ст. и т-ре 205—218°, и аппараты для очистки и упарки глицерина. Приведены расчеты затрат, рентабельности и окупаемости, проводится сравнение с установками других типов.

А. Я.

8486. Некоторые пути повышения выходов глицерина при контактном способе расщепления жиров. Рождественский Д. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 2, 15—18

Для повышения выходов глицерина (I) рекомендуется применять трехфазное расщепление жиров с конц-ней I в первой глицериновой воде 15—40%, во второй 1,2—7% и в третьей 0,4—2,4%, что способствует увеличению выхода I до 10% и дает возможность повысить глубину расщепления до 98%. Использование современных способов очистки глицериновых вод с применением углекислого бария и анионитов после нейтр-ции их известью снижает зольность I до 0,2% и уменьшает потери при дистилляции I с 4 до 2%. Изолирование переработки глицеринового шлама, получаемого при фильтровании упаренного I и глицериновой воды, получаемой при промывке гипсового шлама, с применением дополнительной очистки их анионитами снижает содержание золы и органич. примесей в сыром I. Применение отстойников и промывка жирных к-т перед подачей их на мыловарение уменьшает потери I с жирными к-тами. Рекомендуется также применение непрерывного процесса расщепления жиров с глубиной расщепления в первой фазе не менее 80%. Проводить расщепление следует не по замкнутому циклу, а направляя вторую и третью воды вместе на первую фазу. Эмульсионную стадию исключают, применяя большую концию расщепителя (1%) в сульфокислотах или при непрерывном расщеплении, подавая нейтр. жир на первую фазу, после того, как глубина расщепления достигнет для керосинового «контакта»$\sim$ 75%, а для газойлевого $\sim$ 25%. Это сократит продолжительность первой фазы на 3-4 часа и даст возможность вести процесс с миним. содержанием серной к-ты. Контактный способ расщепления жиров может повысить выход I до 11%, требует дешевого оборудования и дает возможность вести процесс с большими массами жиров.

Н. Ф

8487. Метод расчета состава жирных кислот по анализу фракций сложных эфиров. Джонс, Маклейн (A method of calculating fatty acid composition from ester fractionation analysis. Jones E. W., Maclean M. A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 11, 473—475 (англ.)

Предложен номографич. метод расчета состава жирных к-т по анализу фракций метиловых эфиров. Для расчета необходимо знать число омыления и ИЧ соответствующих фракций.

М. С

8488. Оценка витамина А в гидрированном масле по УФ-спектру поглощения после удаления интерференции кунжутного масла. Рой (Estimation of vitamin a in vanaspati by ultraviolet absorption after removing

the interference of sesame oil. Roy B. R.), Sci. and Culture, 1954, 20, № 4, 201—202 (англ.)

Предложен метод обработки гидрированного масла (ГМ) (vanaspati) для удаления неомыляемых кунжутного масла, мешающих колич. определению витамина А по УФ-спектру поглощения. Метод проверялся на искусств. смесях. К 10 *г* неочищ. кунжутного масла добавляют 40 *мл* р-ра ацетата витамина А в хлороформе. 20 *мл* смеси встряхивают с 5 *мл* HCl и дважды промывают водой (порциями по 50 *мл*), затем 50 *мл* 1%-ного р-ра Na_2CO_3 и дистилл. водой до полного удаления щелочи. Р-р фильтруют через безводн. Na_2SO_4, который промывают хлороформом до полного удаления витамина А из Na_2SO_4 (проба Carr-Price). В хлороформенном р-ре определяют кол-во витамина А по УФ-спектру. Для определения витамина А в ГМ — 10 *г* ГМ омыляют, неомыляемые растворяют в эфире и эфирный р-р подвергают описанной выше обработке. При таком способе определение витамина А в ГМ с примесью 5% кунжутного масла по УФ-спектру дает такие же результаты, как и проба Carr-Price. Н. Л.

8489. Определение следов изовалериановой кислоты в животном масле, фальсифицированном гидрогенизированным дельфиньим жиром. Д'Аррриго (Identificazione di tracce di acido isovalerianico nel burro sofisticato con olio di delfino idrogenato. D'Arrigo Giovanni), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1955, **32**, № 1, 2—7 (итал.)

Предложен видоизмененный метод хроматографии на бумаге, позволяющий установить фальсификацию животного жира дельфиньим жиром по присутствию изовалериановой к-ты. Летучие к-ты хроматографируются в форме калиевых солей, в качестве р-рителя — проявителя используется *н*-бутиловый спирт, насыщенный равным объемом 3 н. аммиака. Наличие изовалериановой к-ты может быть обнаружено уже при содержании ее в масле в кол-ве 0,075%. А. Я.

8490. О химическом анализе животного масла. Черутти (Sull'analisi chimica del burro. Cerutti L.), Latte, 1955, **29**, № 2, 86—87 (итал.)

Рассмотрены обычно принятые и новые методы анализа животного масла для обнаружения фальсификации. А. Я.

8491. Выделение индивидуальных компонентов из продуктов окисления парафина. Рунге, Ласке (Untersuchungen zur Isolierung von Einzelkomponenten aus der Vorlauffettsäure der Paraffinoxydation. Runge F., Laske H.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 3, 145—149 (нем.)

Продукты окисления парафина представляют собой многокомпонентную смесь жирных к-т, преимущественно C_4 — C_9 с прямой цепью, и большего или меньшего кол-ва (в зависимости от исходного сырья) изокислот, а также ненасыщ. оксикислот и неомыляемых. Для выделения индивидуальных компонентов из этой смеси применен (с соблюдением определенных условий) метод многократной фракционированной кристаллизации смеси жирных к-т. При этом были выделены в чистом виде к-ты с прямой цепью (в %): C_4 1,8; C_5 12,58; C_6 25,74; C_7 26,02; C_8 11,57; C_9 3,60. Применен также метод разделения к-т, основанный на способности мочевины давать с органич. соединениями с прямой цепью кристаллизующиеся на холоду продукты присоединения, в то время как органич. соединения с разветвленной цепью не дают таких продуктов или дают их в крайне незначительном кол-ве. Р-ция ведется добавлением смеси к-т к водн. или спирт. р-ру мочевины или же добавлением твердой мочевины к нагретой смеси к-т. Метод не обеспечивает полного выделения изокислот, но при ведении р-ции ступенчатым добавлением твердой мочевины достигается постепенное увеличение конц-ии изокислот в р-ре некристаллизующейся части, однако, после определенного предела изокислоты также начинают давать с мочевиной продукты присоединения. Г. Ф.

8492. О дезодорации в производстве синтетических жирных кислот. Тютюнников Б. Н., Маньковская Н. К., Маслоб.-жир. пром-сть, 1954, № 6, 23—25

Показано, что неприятный специфич. запах продуктов окисления парафина может быть удален обработкой синтетич. жирных к-т или промежуточных продуктов водн. р-рами перекиси водорода или гипохлорита натрия. Наиболее целесообразно производить обработку окисленного парафина. Этими же способами можно производить дезодорацию воздуха при произ-ве синтетич. жирных кислот. Ф. Н.

8493. Регенерация масел, применяемых при металлообработке. Персено (La récupération des huiles de coupe. Persenot G.), Mach.-outil. françr. 1953, **18**, № 81, 87, 89, 95 (франц.)

Описываются различные способы и стоимость регенерации веретенного масла, применяемого при обработке чугуна, и обыкновенного очищенного H_2SO_4 масла средней вязкости, применяемого при обработке стали. А. Я.

8494. Витаминизирование пищевых масел. Сас (La vitaminizzazione degli olii commestibili. Saas R.), Olli miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1954, **31**, № 6, 108—109 (итал.)

Витаминизированные витамином А арахисовое и оливковое масла при хранении в течение 6 месяцев при 25° теряли 10—30% витамина. К. Г.

8495. Получение порошкообразных жиров и изучение их товарных свойств. Козин Н., Хомутов Б., Сов. торговля, 1955, № 1, 15—18

Предложен метод получения порошкообразных жиров (маргарина и коровьего масла), выдерживающих длительное хранение (особенно в условиях сравнительно высокой т-ры), состоящий в обезвоживании на распылительной сушилке до содержания влаги в порошкообразном продукте 1—1,5%. Разработанный режим обезвоживания проверялся на полузаводской сушилке, полученные продукты хранились при различной т-ре, относительной влажности воздуха и в атмосфере углекислого газа, в различной упаковке. Проверена возможность брикетирования порошков и восстановления порошкообразного маргарина до консистенции обычного. Установлено колич. соотношение между различными компонентами эмульсий, обладающих необходимой прочностью и обеспечивающих получение товарных порошкообразных жиров: жиры 40,0, казеин 3, сахар 2,0, вода и соли (Na_2HPO_4 0,45, NaCl 0,2 и лимоннокислый натрий — трехзамещенный 0,3). Предложено увеличение конц-ии сухих в-в в эмульсиях ($> 60\%$) в производственных условиях, что резко повысит производительность сушильных агрегатов. Найдено, что порошкообразный маргарин является стойким продуктом: в герметич. упаковке в комнатных условиях он может сохраняться не менее года, а при т-ре + 34° до 3 месяцев. Порошкообразные жиры оказались устойчивыми в отношении р-ции меланоидинообразования, не было отмечено ни потемнения их, ни появления специфич. запаха. Сохраняемость жиров, получаемых по предлагаемому способу, определяется стойкостью к окислению кислородом воздуха жировой фракции, следовательно имеет значение содержание воздуха в продукте и поступление его извне. На сохраняемость жиров влияет состав их жировой фракции: масло менее стойко, чем маргарин. А. Я.

8496. Использование технических животных жиров. Стингли (Utilization of inedible animal fats. Stingley Dale V.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 11, 535—537 (англ.

Рассматриваются методы и пути промышленного использования непищевых сортов животных жиров, главным образом говяжьего и свиного сала. М. К.

8497. Об условиях приемки средств ухода за полами. Лукс (Betrachtung über die Abnahmebedingungen von Fußbodenpflegemitteln. Lux H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 23, 625—627 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Приведены некоторые качеств. показатели потребительских достоинств предметов ухода за полами. Отрицается целесообразность включения в условия приемки этих предметов показателя кол-ва их твердой восковой части. Отмечается отсутствие ясности в понятии и методике определения таких показателей, как водоустойчивость, блеск, истираемость и др. Рекомендуется включение в условия приемки показателя минин. т-ры застывания их восковой части и показателя ее твердости, определяемой пенетрометром по Ричардсону при 20° и нагрузке в 200 *г* в течение 20 сек. Г. Ф.

8498. Применение жирных кислот в металлических мылах. Уэндт, Уагнер (Applications of fatty acids in metallic soaps. Wendt R. E., Wagner E. F.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1954, **31**, № 11, 590—593 (англ.)

Обзор различных металлич. мыл (Zn, Mn, Ba-стеараты, Al-олеаты и др.), их получение (плавлением, осаждением) и применение в различных отраслях пром-сти (резиновой, косметической, пластмасс и др.). Е. С.

8499. Механизм моющего действия. Розано (Mode d'action des détergents. Rosano Henri L.), Teintex, 1954, **19**, № 8, 577—578, 581, 583, 584, 587 (франц.)

Изложены методы, применяемые для определения моющего действия; основные и вспомогательные факторы, играющие роль в моющем процессе (свойства моющих р-ров, характер загрязнений, сорт ткани, температурные условия и т. д.). Ф. Н.

8500. Строение и состав быстростирающих моющих средств. Маниек (Aufbau und Zusammensetzung von schnell waschenden Waschmitteln. Manneck H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **84**, № 6, 133—135 (нем.)

Указано, что быстростирающее моющее средство, содержащее 12—18% моющего активного в-ва, до 30% фосфатов, карбоксилметилцеллюлозу, 8—12% пербората натрия, силикат магния (как стабилизатор), 40—50% сульфата натрия, соду, небольшое кол-во жидкого стекла и воду, обладает хорошим моющим эффектом. З. М.

8501. Производство и применение различных поверхностноактивных веществ (кроме косметики). Буадо (Fabrication et applications diverses des agents tensio-actifs (autres que la Cosmétologie). Boido D. Me), Parfum. mod., 1954, **47**, № 42, 43—47 (франц.)

Краткое содержание докладов, сделанных на конгрессе французского о-ва косметологов и посвященных поверхностноактивным в-вам. В докладах обсуждены: непрерывнодействующий аппарат, контролирующий содержание активных в-в в р-рах вторичных алкилсульфатов; непрерывный метод получения спиртов восстановлением эфиров при помощи Na; выбор материала для аппаратуры, применяемой для сульфирования; применение детергентов для осаждения пыли, флотации металлов, а также в текстильной, лакокрасочной, красочной, резиновой и других отраслях пром-сти. Применение катионных детергентов в пищевой, сельскохозяйственной и фармацевтич. пром-сти. Токсичность детергентов и их бактерицидное, дезинфицирующее и стерилизующее действие. Получение неионогенных детергентов конденсацией окиси этилена, их антисептич. свойства и применение в фармацевтич. пром-сти. Е. С.

8502. Применение поверхностноактивных веществ для разрушения эмульсий, образующихся при экстрагировании растительных продуктов. Данн, Эрл (Use of surface active agents in breaking emulsions formed in vegetable extractions. Dunn C. L., Earle R. H., Jr), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 6, 1099—1100 (англ.)

При определении остатков инсектицидов в различных пищевых продуктах для разрушения образующихся при экстрагировании подходящими р-рителями стабильных эмульсий оказалось наиболее целесообразным размешивать эмульсию с безводн. сульфатом натрия, а затем добавлять поверхностноактивное в-во (алкиларилсульфонаты). Эмульсия разрушается при стоянии в течение нескольких минут. Кол-во поверхностноактивного в-ва должно быть определено экспериментально для каждого материала. Так как содержание инсектицидов в экстрактах определяется по общему содержанию хлора, то р-р поверхностноактивного в-ва должен быть предварительно освобожден от хлора, что можно осуществить пропусканием его 2 раза сквозь колонку с анионообменной смолой. И. В.

8503 П. Аппарат для извлечения масла из растительного сырья (семян). Мак-Илуэйн (Apparatus for extracting oil from vegetable matter such as seeds. MacIlwaine G. W.). Франц. пат. 706683, 7.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10617 (нем.)]

Аппарат для извлечения масла из растительного сырья, а также из семян отличается тем, что измельченные семена отжимают с помощью двух концентрически расположенных, вертикально установленных труб, которые вращаются вокруг своей оси в противоположных направлениях. Получают рыхлые, пригодные для скармливания остатки, такие же, как при отжиме посредством шнековых прессов. Н. Ф.

8504 П. Метод непрерывной очистки жирных масел неорганическими кислотами (Method for the continuous refining of fatty oils with an inorganic acid) [Aktiebolaget Separator]. Англ. пат. 714160, 25.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2932, 1438 (англ.)]

Запатентованный метод непрерывной очистки жирных масел неоргапич. к-тами, особенно H_2SO_4, является улучшением англ. пат. 481580 и отличается тем, что к маслу тонкой струей для диспергирования прибавляют H_2SO_4. После окончания р-ции масло отделяют от к-ты, отфуговывают смолы, оставшуюся H_2SO_4 устраняют солями слабых к-т. В подлиннике патента приведены время р-ции и конц-ия неоргапич. к-ты при очистке различных масел. Г. С.

8505 П. Процесс фракционирования. Брэдли, Мюллер, Шокал (Procédé de fractionnement. Bradley Theodore F., Mueller Albert, Shokal Edward C.) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1038607, 30.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 32, 7290—7291 (нем.)]

Для разделения моноэфиров к-т жирного ряда, особенно моноглицеридов, обрабатывают смесь моноглицеридов при 10—45° мочевиной в р-ре одноатомного низкомолекулярного спирта (напр., в метиловом спирте). При этом моноглицерид, с относительно низким ИЧ, образует с мочевиной кристаллич. комплексное соединение, которое отделяется от остающегося в р-ре моноглицерида, с относительно высоким ИЧ. Для выделения моноглицерида разрушают комплексное

соединение, нагревая его при 60—125° в присутствии спирта или воды. Описанный способ может применяться для разделения моно- и диглицеридов, а также для разделения моноэфиров жирных к-т других многоатомных спиртов (напр., пентаэритрита, сорбита, гликоля, тригексаметиленгликоля). Н. Ф.

8506 П. Метод эпоксидации. Гринспан, Голл (Method of epoxidation. Greenspan Frank P., Gall Ralph J.) [Buffalo Electro-Chemical Co.]. Пат. США 2692271, 19.10.54

Метод эпоксидации жиров, жирных к-т и их эфиров с низшими алкилспиртами отличается тем, что указанные непредельные соединения смешивают с надуксусной к-той при т-ре ниже 20°, перемешивают смесь при т-ре ниже 30° в течение 1—3 час., затем поднимают т-ру смеси до 50—60° и продолжают р-цию при этой т-ре 0,5—2 часа до полного исчезновения двойных связей. Н. С.

8507 П. Гидрирование жиров и масел в присутствии солей органических кислот. Уэно (Hydrogenation of fats and oils by means of salts of organic acids. Ueno Seiichi). Япон. пат. 4083, 21.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 15, 9086 (англ.)]

Гидрирование жирных к-т, напр. рисового масла, осуществляют следующим образом: смесь $NiCO_3$ (в тексте $NiCO_2$) и $CuCO_3$ (Ni : Cu = 1 : 1), содержащую 4 *г* металлов и 86 *г* жирных к-т, нагревают с 90 *г* воды до 90° при 57 *атм* H_2. Получают жирные к-ты, с т. пл. 57,5—59,0° и собирающиеся на дне порошкообразные Ni и Cu. В. Ч.

8508 П. Процесс отбеливания жиров, обеспечивающий их непосредственное применение в мыловарении (Procédé pour décolorer les corps gras et les rendre directement utillisables en savonnerie) [Soc. des Produits Chimiques de l'Ariege]. Франц. пат. 1033284, 9.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 27, 6127 (нем.)]

Процесс отбеливания жиров растительного и животного происхождения, дающий возможность непосредственного их применения без промывки и фильтрации, состоит в том, что жиры нагревают с р-ром $NaClO_3$ в присутствии незначительного кол-ва к-т (HCl, $H_2C_2O_4$, H_3PO_4) или солей (Na-метафосфат), благодаря чему хлорат при нагревании полностью разлагается. Н. Ф.

8509 П. Воск сахарного тростника. Морган (Sugar-cane wax. Morgan J. D.). Англ. пат. 712048, 14.07.54 [Internat. Sugar. J., 1954, 56, № 669, 265 (англ.)]

Способ очистки воска сахарного тростника состоит в том, что сырой воск обрабатывают горячим р-рителем (этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый, амиловый спирты или сивушное масло) в присутствии таких адсорбентов, как бентонит, фуллерова земля, активированный уголь, кизельгур, жом сахарного тростника или их смеси. Горячий р-р декантируют или отфильтровывают от адсорбента и нерастворимых смол, из фильтрата кристаллизуют воск. Или смешивают сырой воск с одним из вышеуказанных адсорбентов или со смесью их, обрабатывают при комнатной т-ре одним из р-рителей для удаления примесей низкоплавких жиров, затем при повышенной т-ре растворяют воск, фильтруют р-р и кристаллизуют. Г. С.

8510 П. Метод получения моющих средств в виде кусков (Verfahren zur Herstellung von Waschmitteln in Stückform) [Metallgesellschaft A.-G.]. Швейц. пат. 295584, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9421 (нем.)]

Патентуются моющие средства, которые можно готовить в виде кусков, состоящие из однозамещенных фосфиновых к-т, содержащих по крайней мере один поверхностноактивный радикал, или их солей. В качестве примеров указаны фенил- или нафтилфосфиновые к-ты. Н. Ф.

См. также: 5981, 6576, 6870, 6871; 2056Бх

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

8511. Достижения в области исследования сахаров. Хасс (Advancing frontiers of suger research. Hass Henry B.), Sugar, 1955, 50, № 1, 31—33 (англ.)

8512. Кинетика превращения глюкозы в присутствии кислоты при 110-150°. Литвак И. М., Руденко-Грицюк О. А., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 26—33

Описаны методика и результаты исследований: 1) влияния на величину потерь от реверсии и разложения р-ров глюкозы разной конц-ии при нагревании их различное время от 110 до 150°; 2) влияния т-ры и конц-ий глюкозы и к-ты на скорость достижения равновесия в р-ции реверсии; 3) скорости превращения глюкозы после достижения равновесия в р-ции реверсии в зависимости от т-ры и конц-ий глюкозы и к-ты. Результаты исследований показаны на 7 графиках. Установлено, что при нагревании глюкозы в присутствии к-ты идут одновременно 2 процесса — образование продуктов реверсии и разложение глюкозы. Основная часть потерь является результатом бимолекулярной р-ции уплотнения глюкозы. Увеличение конц-ии к-ты и т-ры нагревания значительно ускоряло оба эти процесса. Потери от реверсии постоянны и зависят от исходной конц-ии глюкозы. Потери от разложения глюкозы растут с повышением т-ры и конц-ии к-ты. Прямая зависимость между скоростью реверсии и конц-ней к-ты опытами не подтверждается. Эта зависимость более сложная вследствие наличия двух одновременно идущих процессов реверсии и распада глюкозы. При увеличении конц-ии к-ты последний процесс приобретает большее значение. Температурный коэфф. р-ции превращения глюкозы сильно изменяется в зависимости от хода процесса реверсии и разложения глюкозы и не является постоянным. Для снижения потерь при кислотном гидролизе крахмала рекомендуется снижение плотности крахмального молока, поступающего на гидролиз. Н. Б.

8513. Влияние концентрации глюкозы на процесс ее реверсии в концентрированной серной кислоте. Одинцов П. Н., Преображенский А. И., Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 2, 43—52

Изучалось влияние начальной конц-ии глюкозы (Г) на процесс реверсии ее в конц. H_2SO_4. Р-ры Г брались в 10, 20, 25, 30 и 40 об. %. Начальная конц-ия к-ты 75%. Процесс реверсии доводился до состояния равновесия, для чего было достаточно 48 час. В этот период отбиралось для анализа 10 проб. Результаты определений показаны на графике. Установлено, что с увеличением конц-ии Г время достижения состояния равновесия р-ции реверсии увеличивается, а величина восстановительной способности такого равновесного р-ра уменьшается. Для подсчета обеих величин даны эксперим. ур-ния. Продукты реверсии Г более устойчивы к распаду, чем сама Г. Из сравнения полученных результатов с данными Фрама устанавливается, что процесс реверсии Г в HCl протекает значительно быстрее, чем в 75%-ной H_2SO_4. Коэфф. реверсии Г в состоянии равновесия реакции реверсии значительно больше для 75%-ной H_2SO_4, чем для 40,8%-ной HCl. Н. Б.

8514. Адсорбция глюкозы слабоосновной анионообменной смолой. Рейнолдс (Adsorption of glucose on a weakly basic anionexchange resin. Reu-

XUM

nolds T. M.), Nature, 1955, 175, № 4444, 46—47 (англ.)

Установлено, что ~ 1% глюкозы адсорбировалось на анионообменнике в опытах на искусств. смесях сахаров (глюкоза, фруктоза, сахароза) с к-тами (яблочной, лимонной, хинной, галактуроновой и фосфорной). В качестве поглотителя сахаров применялся (в колонке) анионообменник «Амберлит IR — 4B». При колич. определении глюкозы колонна промывалась 200 *мл* воды и 50 *мл* 2н. HCl. Промывная вода содержала 98—100% глюкозы; кол-во последней в р-ре определялось р-цией с антроном. Н. Б.

8515. Роль крахмальной патоки в кондитерской промышленности. I. Хёрхер (A keményitőszörp szerepe az édesiparban. I. Hörcher Márton), Édesipar, 1955, jan., 15—16 (венг.)

8516. Факторы, определяющие производительность диффузионной батареи Роберта. Славичек (Kterými faktory je určen výkon difusní batarie Robertovy? Slavíček Emil), Listy cukrovarn, 1954, 70, № 6, 135—137 (чеш.; резюме русс., нем.)

Выводится зависимость производительности диффузионной батареи Роберта от нагрузки диффузора, размеров стружки, падения давления на каждый диффузор, кинетич. вязкости сока, высоты столба стружки, диаметра диффузора и коммуникации и величины сопротивления коммуникации. Рассмотрены возможности повышения производительности диффузионной батареи. Намечены пути дальнейшей разработки вопроса, в особенности эксперим. подтверждения зависимости гидравлич. давления от длины 100 *г* стружки и определения потери гидравлического давления, путем прямых измерений в з-де. Л. Ш.

8517. Непрерывная откачка сока из ротационного диффузионного аппарата и подача известкового молока на дефекацию. Грачев В. Л., Сахарная пром-сть, 1955, № 2, 26—27

На сахарном з-де «Большевик» откачка сока из непрерывно действующего ротационного диффузионного аппарата системы Мандрыко была периодич., с помощью мерников. Осуществление непрерывной откачки сока с применением ротационной пульполовушки Шокола дало возможность значительно уменьшить пенение сока, понизить его цветность и высвободить двух рабочих. Также положительно на работе з-да сказался переход на непрерывную подачу известкового молока с использованием для этой цели дозатора, предложенного Гордийчуком и Грачевым. Г. Б.

8518. Очистка диффузионного сока с возвратом части нефильтрованного сока 1-й сатурации на предварительную дефекацию. Силин П. М., Сахарная пром-сть, 1955, № 2, 6—12

Анализ эксперим. материалов, полученных в лабор. и заводских условиях, а также использование опубликованных данных других авторов позволили рекомендовать следующую технологич. схему. Диффузионный сок, после нагрева в решоферах до 90°, поступает в нижнюю часть котла прогрессивной предварительной дефекации, куда также подается возврат отсатурированного сока 1-й сатурации в кол-ве 70—100% к объему диффузионного сока. В этот же котел при помощи дозатора ЦИНС подается известковое молоко в кол-ве 0,3—0,4% CaO к весу свеклы с тем, чтобы щелочность фильтрованного сока предварительной дефекации была бы не менее 0,08% CaO. Дальше сок, как обычно, направляется в котел основной дефекации, 1-й сатурации и т. д. Подчеркивается необходимость непрерывной подачи известкового молока и выдерживание длительности пребывания сока на преддефекации 5 мин. и на основной дефекации 10 мин. (без учета возврата). Г. Б.

8519. О расчете времени варки и кристаллизации утфеля. Попов В. Д., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 34—40

Рассмотрены возможные пути обобщения опытных данных о кристаллизации сахарозы с целью получения расчетной ф-лы для времени кристаллизации. Для получения расчетных ф-л, определяющих время варки, необходимо изучать кинетику кристаллизации сахарозы с учетом нестационарности процесса варки и связи явлений теплообмена и массообмена в их развитии и взаимодействии во время варки. Ближайшим путем получения расчетных ф-л для времени варки является обработка заводских опытных данных в соответствии с ур-нием $Kp = Kp_{макс}(1 - l^{-\tau/\theta})$, где Kp — содержание кристаллов, $Kp_{макс}$ — максим. возможное в данных условиях содержание кристаллов, τ — время от начала кристаллизации, θ — постоянная времени процесса, нарастающего до заданного предела $Kp_{макс}$, зависящая от пересыщения, содержания несахаров, т-ры, уд. поверхности кристаллов и др. Г. Б.

8520. Экспресс-метод определения инверта в белом сахаре-песке и рафинаде. Залеский (Szybkościowa metoda oznaczania inwertu w cukrze białym i rafinadzie. Zaleski Jerzy), Gaz. cukrown., 1955, 57, № 1, 2, 3, 25—26 (польск.)

Описан метод быстрого определения содержания инверта в белом сахаре, основанный на определении времени, необходимого для обесцвечения р-ра метиленовой синей инвертом, содержащимся в навеске исследуемого сахара. Метод, не претендуя на особую точность, прост в выполнении и весьма пригоден для массовых анализов, по сравнению с методом Герпфельда, требует для выполнения в 3—4,5 раза меньше времени, а если не считать общих для обоих способов операций отвешивания и растворения навески то в 5—12 раз меньше. Л. Ш.

8521. Прибор для определения скорости кристаллизации сахарозы. Герасименко А. А., Головин П. В., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. промсти, 1954, № 14, 156—161

Описан прибор-кристаллизатор, применение которого для определения скорости кристаллизации сахарозы дает возможность измерять прирост веса кристалла с помощью упругой кварцевой нити без закристаллизования р-ров с высоким коэфф. пересыщения при высоких т-рах. С помощью этого прибора определена скорость кристаллизации сахарозы при 75°, оказавшаяся при коэфф. пересыщения 1,044 равной 1112,9 *мг/м² мин* и 4526,2 при коэфф. пересыщения 1,162. Г. Б.

8522. Производственные формулы. Грубишек (Výrobní vzorce. Hrubišek J.), Listy cukrovarn., 1954, 70, № 9, 207—208 (чеш.; резюме русс.)

Дан вывод ряда ф-л (Шнейдера, Гуля-Сухамеля, Неймана и кондуктометрической), применяемых в сахарном произ-ве. Приведены ф-лы расчета кол-ва оттека из утфеля, кол-ва воды, взятой для раскачки его. Ф-лы применимы для расчета выхода сахара из утфеля. Описаны условия, обеспечивающие получение утфеля с большим содержанием кристаллич. сахара. Е. Ш.

8523. Автоматическая компенсация температурных изменений плотности жидкостей в пьезометрических плотномерах. Глыбин И. П., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 140—150

Для установления истинных плотностей жидкостей различной т-ры, определяемых пьезометрич. плотномерами, разработана методика и составлены расчетные ур-ния (при различных схемах включения термокомпенсаторов), для расчета полной температурной компенсации. Правильность расчетных ф-л подтверждена эксперим. работами с сахарными р-рами постоянной конц-ии (22,65% сухих в-в, d_4^{20} 1,0928), пока-

завшими, что прибор с автоматич. компенсацией температурных изменений определяет содержание сухих в-в с точностью до ± 0,1%. Приведены две схемы плотномеров с автоматич. компенсацией температурных изменений. Н. Б.

8524. **Упростить метод установления оптимального технологического режима. Зильберг ерц П. И.,** Сахарная пром-сть, 1955, № 2, 21—22

Предлагается для контроля щелочности сока 1-й сатурации пользоваться тимолфталеиновыми бумажками, а для установления оптимальной щелочности сока 2-й сатурации применять качеств. пробу с $CaCl_2$. Нормальную доброкачественность кормовой патоки рекомендуется находить по упрощенному методу, предложенному Силиным П. М. См. РЖХим, 1953, 2643. Г. Б.

8525. **Улучшение качества свекловичной стружки, получаемой на дисковых резках. Матула М. А.,** Сахарная пром-сть, 1955, № 2, 25—26

Рекомендуется для получения пластинчатой стружки при наличии дисковой свеклорезки увеличивать расстояние между ребордами на 2 *мм*, т. е. при суммарной длине двух ножей 330 *мм* ширину диска делать 332 *мм*. Кроме того, для уменьшения процентов мезги и брака полезно накладывать на наружную и внутреннюю стенки кожуха железные кольца толщиной 10 *мм* и шириной 50 *мм*. Г. Б.

8526. **Заводской опыт определения скорости фильтрации сока на фильтрпрессах. Замбровский В. А.,** Сахарная пром-сть, 1955, № 2, 18—19

Рекомендуется принимать нормативную скорость фильтрации сока 1-й сатурации при условии возврата нефильтрованного сока на предварительную дефекацию в 4 *л/м²/мин*; для сахарных з-дов, имеющих контрольную фильтрацию после фильтрпрессов 1-й сатурации, нормативная скорость фильтрации может быть повышена до 4,5 *л/м²/мин*. Г. Б.

8527. **Влияние сорта кукурузы и производственных процессов на качество кукурузного крахмала. Линдеман** (Der Einfluß der Maissorte und des Verarbeitungsprozesses auf die qualität der Maisstärke. Lindemann E.), Stärke, 1954, 6, № 11, 274—277 (нем.; резюме англ.)

Исследовалось 11 различных сортов кукурузы, содержащей крахмала (К) 69,5—73,3% и белка 7,4—11,6%, для установления влияния ее сорта и методов переработки на качество К, который оценивался, кроме цвета и запаха, по вязкости и прочности студня его клейстера. Наилучшую вязкость клейстера показал (по вискографу Брабендера) югославский сорт кукурузы ЮС13. — 680 ед. (105%) и наихудшую — мароканский желтый сорт — 560 ед. (98,6%). При оценке вязкости в процентах была принята за 100% вязкость в 575 ед., как средняя из большого кол-ва определений вязкости продажных образцов К. Заметной зависимости прочности студня клейстера К от сорта кукурузы не установлено. Исследования влияния условий замочки на качество К при 50° в течение 48 час. и при различных конц-иях SO_2 показали, что повышение конц-ии к-ты, положительно влияя на отделение К от глютена, снижает вязкость клейстера. При конц-ии SO_2 в 0,1% вязкость клейстера была равна 600 ед.; при повышении содержания SO_2 до 0,5% вязкость упала до 460 ед. Рекомендуется оптимальная конц-ия SO_2 в 0,2%. При сравнении качества К, полученного на дистилл. и водопроводной воде (4,3 *мг-экв/л* Fe — 5 *мг/л*) установлено, что жесткая железистая вода влияет на цвет К, сообщая ему заметный серый оттенок. Высушивание К от 40 до 14% влагосодержания при т-ре от 22 до 65° на вязкость и прочность студня клейстера не повлияло. Н. Б.

8528. **Исследование распределения продуктов при неполном гидролизе крахмала. I. Гидролиз крахмала разведенной кислотой. Холло, Фейеш** (A termékek eloszlásának vizsgálata keményítő részlegehidrolizisekor. I. Keményítő hidrolizise higított savval. Holló János, Fejes Péter), Budapesti műszaki egyetem mezőgazd. kém. technol tanszékenek évk., 1952, III.—1954. VIII, Budapest, 1954, 32—48 (венг.; резюме русс., англ.)

В теоретич. части работы выведена ф-ла для определения конц-ии продуктов гидролиза крахмала и даны понятия о константах этого гидролиза. В противовес классич. представлению о гидролизе крахмала, как мономолекулярной р-ции, описанная методика основывалась на предположении, что все связи в крахмале по силе одинаковы и что разрушение их пропорционально остающемуся кол-ву цельных связей. Это положение достаточно хорошо подтвердилось экспериментально на гидролизе картофельного крахмала и определении содержания в гидролизате глюкозы, мальтозы и декстрина. Во всех случаях теоретич. расчеты и аналитич. данные по глюкозе давали сходящиеся результаты; некоторое расхождение в данных, относящихся к мальтозе и декстрину, объясняется авторами несовершенством аналитич. методов. Н. Б.

8529. **Изучение новой техники в приготовлении шлихты. Картер** (A study of new techniques in warp-size preparation. Carter Walter C.), Amer. Dyestuff Reporter, 1953, 42, № 10, 300—311 (англ.)

Описаны рецептуры, методика экспериментов, приемы работ и аппаратура по изучению свойств 6 различных видов немодифицированного крахмала (К) (кукурузного, таниока, пшеничного, картофельного, рисового и сагового) в отношении качества их клейстеров различной конц-ии для использования при шлихтовании. Мерилом оценки качества были приняты вязкость и стойкость клейстера К. Результаты исследований обобщены в многочисленных таблицах и в 21 диаграмме. Изучалось влияние процесса гомогенизации на вязкость клейстера в целях установления необходимого времени, давления и т-ры для стабилизации ее. Установлено значительное влияние гомогенизации на снижение вязкости К и параметры давления, времени и т-ры для каждого вида К, при которых этот показатель стабилизируется. Н. Б.

8530 П. **Способ очистки свеклосахарных соков известью. Бланке, Кёйнекке** (Procédé de séparation de sucs bruts de betteraves à sucre par addition de chaux. Blanke Friedrich, Keunecke Fritz) [H. Putsch and Co.]. Франц. пат. 1059834, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 7, 1629 (нем.)]

Добавляют при 95° к соку ~ 0,06—0,16% (по весу свеклы) извести и при 95° отфильтровывают от сока полученный осадок. Затем таким же образом при той же т-ре к соку добавляют известь 0,3—0 5% (к весу свеклы), сатурируют CO_2 или другой к-той при той же т-ре и отфильтровывают осадок при 95°. Осадок от первой стадии очистки используют в жидкой, твердой или пастообразной форме в качестве кормового или пищевого средства. Л. Ш.

8531 П. **Способ получения N-ацилированных аминосахаров. Хопф, Шпениг, Штеймминг** (Verfahren zur Herstellung von N-acylierten Aminozuckern. Hopff Heinrich, Spänig Hermann, Steimmig Anna) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 915566, 26.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2774 (нем.)]

Обработкой аминосахаров в водн. р-ре или суспензии ангидридами карбоновых к-т, в особенности, с прибавлением органич. р-рителей, растворимых в воде (напр., CH_3OH), получают N-ацилированные амино-

сахара. Взаимодействием глюкозамина с $(CH_3CO)_2O$ получают N-ацетил-*d*-глюкозамин. В. У.

8532 П. Способ электролитического восстановления лактонов полиоксикарбоновых кислот (Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Polyoxycarbonsäurelactonen) [F. Hoffmann-La Roche und Co. A.-G.]. Австр. пат. 178356, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 5, 1159 (нем.)]

Исходные в-ва восстанавливаются известным способом на ртутных катодах в присутствии электролита, содержащего соль металла, образующего амальгаму. Целесообразно восстановление производить в разделенных диафрагмами камерах, pH поддерживается в катодной камере в течение всего процесса приблизительно на постоянном уровне, т-ра электролиза 10—12°. В качестве электролитов особенно подходят води. р-ры солей щел. металлов Zn и их смесей. Восстановление лактонов поликарбоновых к-т удается на амальгамах Na, K, KNa и NaZn. Из лактона рибоновой к-ты получается рибоза, а из лактона *d*-арабоновой к-ты — *d*-арабиноза. Л. Ш.

См. также: 7181, 7361, 8372; 2011Бх, 2156Бх

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

8533. Новый аппарат для получения дрожжей в лабораторных условиях. Роэд (Nouvel appareil pour la production de levure an laboratoire. Roed Borge), Inds. agric., et aliment., 1954, **71**, № 2, 119—122 (франц.)

Описана новая опытная автоматич. установка, позволяющая получить в лаборатории дрожжи в условиях, близких к производственным. Установка состоит из ряда резервуаров емк. 15 *л* каждый с автоматич. регулировкой т-ры, впуска воздуха и приспособления против вспенивания и позволяет вести сравнительное изучение разных методов получения дрожжей, а также отдельных факторов, влияющих на выход дрожжей, как-то: конц-ию и состав среды, т-ру, pH, скорость поступления сусла и др. Установка удобна для исследования новых рас дрожжей, для произ-ва кормовых дрожжей, для опытов с ростовыми в-вами и по изучению процессов спиртового брожения. Управление и регулировка очень просты. Даны схема и фото. Н.П.

8534. Исследование факторов, влияющих на восстановление органических соединений при дрожжевом брожении. Гёрёг, Чук (Szerves vegyületek mikrobiológai redukcioját befolyásoló tényezök vizsgálata élesztös erjedésnél. Görög Jenö, Tsuk András), Budapesti müszaki egyetem mezögard. kém. technol. tanszékenek évk., 1952, III. 1954, VIII, (1954), 97—113 (венг.; резюме русс., англ.)

В связи с восстановлением *n*-нитробензальдегида в процессе сбраживания сахара дрожжами исследованы с применением полярографа факторы, влияющие на восстановление альдегидной группы. Установлено, что *n*-нитробензальдегид на 43% восстанавливается в нитробензилалкоголь, на 35% — в *n*-аминобензилалкоголь и в незначительной части в *n*-аминобензальдегид. Конденсация ацилоина, конечным продуктом которой является *n*-нитроацетилфенилкарбинол, весьма незначительна. И. Б.

8535. Определение бетаина в мелассе для уточнения дозировки минерального азота при выращивании дрожжей. Мельцер И. А., Астахова И. П., Тр. Всес. н-и. ин-та хлебопекарной пром-сти, 1955, № 6, 111—114

Метод определения бетаина в мелассе, разработанный Г. С. Бениным и Е. Е. Шнейдером (Сахарн. пром-сть, 1951, № 1) применен при произ-ве дрожжей. Из разб. мелассы бетаин осаждается триодидом калия в виде иодистого бетаина, который отфильтровывают и восстанавливают в чистый бетаин металлич. медью в присутствии гидрата окиси меди (глицериновая эмульсия), после чего бетаин определяют по методу Кьельдаля. В 28 образцах мелассы установлено бетаина 0,42—0,86%, причем содержание общего азота колебалось в значительных пределах: разность составляла 0,25—1,54%. М. П.

8536. Контроль спиртового брожения с помощью рефрактометра. Монзелизе, Берк (Refractometric control in ethanol manufacture by fermentation. Monselise Joseph J., Berk Z.), Bull. Res. Council Israel, 1954, **4**, № 1, 82—84 (англ.)

Указывается на преимущества работы с рефрактометром перед обычным гидрометрич. способом при контроле спиртового брожения. В виду перехода на работу с рефрактометром была составлена сравнительная таблица показаний рефрактометра и гидрометрич. способа, причем показания рефрактометра были переведены в показания содержания сахара. На основе данных многих опытов (принимая допущения, что 1 *г* сахара дает 0,5 *г* C_2H_5OH) были составлены ур-ния, позволяющие заранее вычислить различные данные, напр. содержание сахара в отбродившей бражке. И. Б.

8537. Колориметрический контроль производства. Рихерт (Kolorimetrische Betriebskontrolle. Riechert Rudolf). Alcohol — Ind., 1955, **68**, № 6, 135—137; № 7, 164—166; № 8, 189—192 (нем.)

Рекомендуется для лабораторий бродильной пром-сти простой колориметрич. метод колич. определения примеси в данной жидкости. Аппарат состоит из двух одинаковых, градуированных стеклянных стаканов, помещенных вертикально в закрытый с боков и освещаемый снизу ящик. Определение состоит в наблюдении сверху цветности столбов исследуемой жидкости и эталона и установления одинаковой окраски путем изменения высоты столба жидкости. Разница высот в таблицах соответствует искомому кол-ву примеси. Приводятся примеры определений спиртов разного происхождения с разными кол-вами примесей (сивушные масла); примеры сопровождаются таблицами и графиками, могущими быть использованными в лабораторной практике. И. Б.

8538. Утилизация мелассовой барды. Герман (Kilka uwag o utylizacji wywaru melasowego. Herman A.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 2, 60—62 (польск.)

Рассмотрены пути утилизации мелассовой барды (получение калийных солей, неоргани. азота, утилизация органич. соединений и т. п.) и разные способы ее обработки (сжигание барды после предварительного сгущения, обработка катионитами и электролиз для получения углекислого калия и др.). На ближайшие годы рентабельным путем является сжигание барды для получения из нее калийных солей. Для лучшей утилизации следует добиться получения барды с возможно большим содержанием сухих в-в при выходе из перегонного и ректификационного аппаратов, а также решить вопрос о дальнейшем сгущении на выпарке и сжигании в распылительных топках. Л. Ш.

8539. Удаление меди из водок фитатами кальция и натрия. Негр, Кордонье (Élimination du cuivre des eaux-de-vie par les phytates de calcium et de sodium. Nègre E., Cordonnier R.), Compt. rend. Acad. agric. France, 1953, **39**, № 17, 776—779 (франц.)

Смесь водн. 0,5%-ного р-ра фитата натрия с 1%-ной молочной к-той в кол-ве 50 *мг/л* хорошо удаляет небольшие кол-ва меди только из спирта крепостью 65—85°. В присутствии кальция тот же реактив почти пол-

ностью удаляет медь при большем ее содержании из более слабых спиртов и водок (45—65°). Действие фитата натрия + кальция сильнее в щел. и нейтр. р-рах. 100 *мл* 1%-ного р-ра фитата кальция с 1%-ной молочной к-той осаждает медь в виде двойного фитата кальция и меди из менее крепких спиртов (оптимальная крепость 65°) при содержании меди 5—6 *мг/л* и при pH > 3. Н. П.

8540. Лабораторный контроль производства виски. Робинсон (The whiskey control laboratory. Robinson Richard H.), Spirits, 1954, 21, № 12, 22—24, 29 (англ.)

Приводится описание и даются рекомендации на необходимое современное оборудование лаборатории. И. Б.

8541. Технические достижения в американском пивоварении. Бекер (Technical developments in american brewing. Becker Kurt), Brewers Digest, 1953, 28, № 4, 69—70, 124 (англ.)

С 1937 по 1952 год экстрактивность шестирядного солода повысилась с 71,8 до 75,8% по сухим в-вам. Для изготовления солода применяются новые сорта шестирядного ячменя, соложение улучшено за счет улучшения контроля и поддержания необходимой т-ры в жаркое время. Перешли к применению кукурузы и риса в виде несоложеного сырья, вместо ячменя и маниоки, применявшихся во время войны. Производится обработка воды, поступающей на затирание. В варочном цехе механизирована и автоматизирована подача и взвешивание зернопрепасов. Усовершенствованы фильтрационные чаны. Сокращены время кипячения и нормы задачи хмеля, установлены механизированные хмелецедильники. Старые холодильники заменены закрытыми или пластинчатыми холодильниками. Применяется центрифугирование горячего или фильтрация холодного сусла, что обеспечивает быстрое брожение, лучшее размножение дрожжей и более мягкий вкус пива. Введено закрытое брожение вместо открытого. Для противодавления применяется углекислота. Пиво разливается в бочки из нержавеющей стали и алюминия, розлив в бутылки и банки полностью автоматизирован. Выгрузка и укладка бутылок и банок в ящики и коробки механизированы. Л. Ш.

8542. Сообщение о происхождении диацетила и пивной сарцины в современных сортах пива. Кнорр (Ein Beitrag über das Vorkommen von Diacetyl und «Biersarzina» in derzeitigen Schankbieren. Knorr Fritz). Brauwelt, 1954, Ausg. B, № 16, 210 (нем.)

Рассматривается вопрос о связи диацетилового привкуса пива с присутствием в нем пивной сарцины или других форм бактерий. Приводится перечень известных методов определения диацетила. Данное исследование проводилось по микрометоду Хооремана (Hooreman W., Analyt. chim. acta, 1949, **3**, 606), позволяющему определить диацетил в кол-ве 90—150 *мг/л* с точностью до ±1%. Приведены данные эксперим. проверки 30 образцов пива на содержание в нем диацетила и присутствие сарцин, кокков и диплококков. На основании проведенной работы делается вывод о связи своеобразного привкуса пива с наличием в нем диацетила. Однако наличие диацетилового привкуса не может быть поставлено в связь с наличием в пиве определенных бактерий. А. Ж.

8543. Выяснение пригодности ячменя сорта «проктор» для пивоварения. Холл, Гаррис, Мак-Вильям (Examination of a sample of proctor barley in relation to brewing. Hall R. D., Harris G., MacWilliam I. C.), J. Inst. Brew., 1954, 60, № 6, 464—472 (англ.)

Ячмень «проктор» зарекомендовал себя как вполне удовлетворительный с.-х. сорт ячменя, вследствие чего были проведены заводские опыты для выяснения пригодности его для пивоварения. Опыты проводились параллельно с переработкой другого сорта ячменя «спрат-архер», взятого как контрольный. Подробно описанные испытания показали пригодность нового сорта для пивоварения. И. Б.

8544. Механизм спиртового сбраживания пива дрожжами. Ирьон (Mécanisme de la fermentation alcoolique par levures. Urion E.), Brasserie, 1954, 9, № 97, 202—205 (франц.)

Рассматривается теоретич. вопрос о механизме спиртового брожения в пивоваренном произ-ве. Приводится история вопроса и разбираются методы выделения промежуточных продуктов брожения, а также трудности применения этих методов в научных изысканиях. В настоящее время наиболее вероятной признана схема Мейергофа, в которой существенную роль играет пировиноградная к-та. Подчеркивается важность учета явлений брожения и питания дрожжей для практики пивоварения и влияния различных внешних факторов на вкусовые качества пива. А. Ж.

8545. Изучение ячменя и солода. I. Влияние воды на прорастание ячменя. Эссери, Керсоп, Поллок (Studies in barley and malt. I. Effects of water on germination tests. Essery R. E., Kirsop B. H., Pollock J. R. A.), J. Inst. Brew., 1954, 60, № 6, 473—481 (англ.)

Опыты с замачиванием ячменя различными кол-вами воды показывали большое влияние кол-ва воды на конечное содержание ее в зерне; в первоначальной стадии некоторый избыток воды задерживал прорастание. Миним. кол-во воды, необходимое для полного прорастания, определено в 35% от веса воздушно-сухого зерна. И. Б.

8546. Результаты обработки хмеля ультразвуком. Элис (Beiträge zur Ultrabeschallung von Hopfen. Ehlies H.), Monatschr. Brauerei und Mälzerei, 1953, 5, № 5, 132—133 (нем.)

Приводятся результаты опытов по применению ультразвука для улучшения экстракции хмеля. Обработанное сусло имело крупные хлопья белковых в-в и блеск, а хмелевая дробина выглядела поврежденной. Брожение сусла начиналось быстрее, дека была более прочной. Во всех опытных варках кол-ва собранных дрожжей было на 20% больше, оседали они более плотным слоем. При дегустации лучшую оценку получило пиво с сокращенным кол-вом заданного хмеля на 25 и 33,5%. Аналитич. определения кол-ва горьких в-в не дали четких результатов. Обработка хмеля проводилась при 50° в обычной, жесткой воде в течение 60 и 40 мин. Л. Ш.

8547. Лабораторная оценка пригодности новых сортов ячменя для солодоращения. Бишоп (Proposed laboratory tests for use in the selection of new races of malting barley. Bishop L. R.), J. Inst. Brew., 1954, 60, № 2, 130—132 (англ.)

Анализ хим. состава новых сортов ячменя должен дополняться биологич. исследованиями, включая определение энергии прорастания. Такие испытания должны производиться в определенное время года, лучше всего в последнюю неделю сентября. Для определения пригодности ячменя для солодоращения и его результатов рекомендуется брать три пробы: 100 *г*, 2 *кг* и 100 *кг*. Дается метод определения энергии прорастания. И. Б.

8548. Определение экстракта сусла и солода рефрактометром. Эссери (Determination of extract and cold water extract in malt by means of the refractometer. Essery R. E.), J. Inst. Brew, 1954, 60, № 4, 303—306 (англ.)

Обычное определение содержания экстракта по уд. весу для светлых солодов может быть заменено рефрактометрическим; более темные солода дают менее

удовлетворительные результаты, а для анализа жженки рефрактометр не пригоден. Рефрактометрические показания близки к определению по уд. весу, но менее точны. Иммерсионные рефрактометры дают показания с точностью до 5-го знака; рефрактометр Аббе до 4-го знака. И. Б.

8549. О колебаниях аналитических результатов. Хенгст (Ueber die Schwankungen analytischer Resultate. Hengst Martin), Brauerei, 1955, 9, № 25/26, 154—156 (нем.)

Колебания отдельных показателей ячменя и солода, получаемых при анализах, зависят от ошибок анализа и собственно отклонений. Приведены результаты спец. исследований Берлинского опытно-учебного пивоваренного з-да ошибок методов определения основных показателей солода. Н. Л.

8550. Применение метода мембранных фильтров для бактериологического контроля в пивоварении. Белинг (Application de la methode des membranes filtrantes au controle en brasserie. Beling A.), Petit J. du brasseur, 1954, 62, № 2486, 182—184 (франц.)

Предлагается быстрый и простой метод обнаружения в пиве микроорганизмов — вредителей произ-ва, заключающийся в фильтрации проб жидкости через мембранные фильтры и последующем проращивании их на поверхности твердой селективной среды. Метод позволяет через 20—24 часа обнаружить в большом кол-ве жидкости или пива дикие дрожжи, сарцины, молочнокислые бактерии и кокки, а также определить степень заражения. В качестве культуральных сред рекомендуется желатинированное пиво и сусло (1% желатины), даются методич. указания по выполнению анализа. В таблице приводятся результаты проверки, проведенной по предлагаемой схеме производственного контроля. А. Ж.

8551. Потенциометрическое титрование пива аскорбиновой кислотой и окислительно-восстановительный потенциал. Клебер, Хейер (Die potentiometrische Titration des Bieres mit Ascorbinsäure und das Redoxpotential. Kleber W., Heyer W.), Brauwelt, 1953, 93, № 39, 496—507 (нем.)

Биологическая и колл. стойкость и сопротивление окислению зависят от окислительно-восстановительного состояния пива. Оценка состояния пива измерением rH длительна и недостаточно точна. До настоящего времени не существует метода измерения окислительно-восстановительной емкости (ОВЕ). Скорость обесцвечивания индикатора 2,6-дихлорфенол-индофенола, как и rH, не может характеризовать ОВЕ. Изучалась возможность характеристики стойкости пива по титрованию аскорбиновой к-той. Установлено, что при умножении rH на кол-во *мг* аскорбиновой к-ты, израсходованной на 1 *г* действительного экстракта титруемого пива, получается величина, зависящая от ОВЕ пива. Обратная величина, умноженная на 100, дает меру стабильности пива (СП). Чем ближе к единице полученная величина СП, тем пиво более стойко к окислению. Пиво со значением СП от 0,443 до 0,676 делается мутным при встряхивании в течение 36—72 час. При СП, равной 0,77 до 1,1, пиво не дает помутнения при встряхивании. Л. Ш.

8552. Помол солода, как важный показатель в производстве пива, и его оценка. Мендль (Das Schrot als Wertmesser des Bieres und seine Beurteilung. Mändl Bernhard), Brauwelt, 1955, 95, № 8, B 93—107; № 9, B 107—112 (нем.)

Хорошо разрыхленный солод дает правильный помол без применения спец. приемов. При недостаточно разрыхленном солоде для устранения больших потерь в дробине и получения сусла нормального состава, необходимо применение повторного размола грубой крупки до состояния мелкой крупки, чтобы сделать ее доступной для действия ферментов. Оценка качества помола производится с помощью набора сит с разным размером ячеек. Наиболее целесообразно производить рассев на ситах: для отделения оболочки — свыше 2,4 *мм*, грубой крупки I—1,4 *мм*, грубой крупки II—1,0 *мм*, мелкой крупки I—0,7 *мм*, мелкой крупки II—0,15 *мм*. Время рассева 5 мин. при 300 об/мин. Подробно рассматривается работа 2-, 4- и 6-вальцевых дробилок. 2-вальцевая дробилка при правильной установке и хорошем солоде дает: оболочки 20%, грубой и мелкой крупки 55%, муки 25%. Вальцы предварительного размола 4-вальцевой дробилки должны давать: оболочки 40%, крупки 45%, муки 15%. 6-вальцевые дробилки обеспечивают более полную сохранность оболочки. Помол солода должен содержать: оболочки 15%, грубой крупки I 5%, грубой крупки II 5%, мелкой крупки I 29%, мелкой крупки II—20%, муки 27%. В таблицах и графике приведены данные по составу помола каждой отдельной пары вальцев и технич. данные сит 4- и 6-вальцевых дробилок. Л. Ш.

8553. Заблаговременное определение стойкости пива. Лаупхеймер (Zur Vorausbestimmung der Haltbarkeit des Bieres. Laupheimer M.), Brauwissenschaft, 1954, № 12, 264—266 (нем.)

Уточняется метод заблаговременного определения стойкости пива с сернокислым аммонием. При этом определяется: 1) граница осаждения $(NH_4)_2SO_4$, как показатель времени стойкости, и 2) линия осаждения, как показатель величины ожидаемой мутности. Первая определяется в пробирке с 10 *мл* пива добавлением насыщ. р-ра сернокислого аммония, при 20°, до появления Тиндалевой мути при освещении в проходящем свете. Вторая определяется прибавлением к 10 *мл* пива возрастающего кол-ва $(NH_4)_2SO_4$ и определения мутности фотометрич. методом после 30-минутной выдержки. Эти определения, однако, недостаточны для полного суждения о стойкости пива. Л. Ш.

8554. Оригинальная система трубопровода, обслуживающего подвалы и бродильные отделения пивоваренного завода. Карльсен (Permanent mains in fermenting and lager cellars. Carlsen Preben), Brewers Guardian, 1954, 83, № 5, 21—24 (англ.)

Дана схема и описан трубопровод пивоваренного з-да в Копенгагене. Трубопровод соединяет одновременно установку охлаждения сусла с бродильными отделениями, а последние с дрожжевым отделением; бродильные отделения с подвалами хранения пива и последние с фильтрационными отделениями. Все эти трубопроводы образуют два параллельно работающих замкнутых кольца, по которым раз в неделю прокачивается дезинфицирующий р-р. И. Б.

8555. Ферменты из *Aspergillus oryzae* и их применение для производства мальцэкстракта. Варадараджан (Enzyme (diastase) of *Aspergillus oryzae* and its application to malt extract production. Varadarajan S.), Madras' Agric, J., 1954, 41, № 9, 314—325 (англ.)

Плесневой препарат получался культивированием при комнатной т-ре в течение 3-х суток наиболее активных штаммов на стерильных пшеничных отрубях с добавлением 1% муки из сорго, увлажненных до 78%. Для получения мальцэкстракта очищ. сорго слегка подсушивалось, размалывалось до грубого помола, кипятилось с 5-кратным кол-вом воды, охлаждалось и осахаривалось плесневым препаратом при pH 4,5 и 55° в течение 3-х час. После осахаривания жидкая часть отделялась и фильтровалась через активированный уголь. К фильтрату добавлялось небольшое кол-во Na_2CO_3 для нейтр-ции перед прибавлением $Ca(OH)_2$, и после фильтрации он уваривался под вакуумом до состояния густого сиропа. Л. Ш.

8556. Вина с остаточным сахаром (недоброды). Кох (Süsse Weine. Koch J.), Umschau, 1954, 54, № 23, 705—707 (нем.)

Указывается на необходимость при пересмотре законодательства о вине уточнить и стандартизовать приемы приготовления вин с остаточным сахаром (прекращения брожения, предупреждения возможности в дальнейшем забраживания, помутнения и окисления вина, снижения кислотности) и установить допустимое кол-во остаточного сахара. Н. П.

8557. Зависимость между содержанием органического азота в сусле и коллоидной стабильностью молодого вина. Челищев, Челищев, Хейц (Relation of organic nitrogen content of the must to colloidal stability of the young wine. Tchelistcheff Andre, Tchelistcheff Dimitri, Heitz Joseph, E.), Food Res. (Chicago), 1954, 19, № 6, 610—612 (англ.)

Найдена зависимость между содержанием органич. азота в сусле некоторых белых сортов винограда и стабильностью полученных из них вин. Вина из сусла с содержанием органич. азота менее 100 *мг/л* хорошо осветлялись и в дальнейшем оказывались наиболее стабильными. Содержание азота в сусле в известной степени зависит от сорта винограда, а также местоположения виноградника и почвы. Прибавление к суслу пектолитич. ферментов иногда снижает содержание азота, однако прием этот требует осторожности во избежание побурения вина. Н. П.

8558. Энометрия, ее современное состояние и роль в предвидении некоторых энологических процессов. Дейбнер (Oenométrie, son état actuel, son rôle dans la prévision de certains phénomènes oenologiques. Deibner Léonce), Rev. ferment. et inds aliment., 1954, 9, № 4, 158—172 (франц.)

Энометрия определяется как новая дисциплина, дающая математич. и графич. выражение энологич. процессов и позволяющая предвидеть их течение. Рассматриваются отдельные энометрич. работы. Вкратце излагается теория шампанизации, выдвинутая проф. Агабальянцем, и методика оценки пенистых свойств игристых вин. Н. П.

8559. Игристое вино. Энгель (Das Problem «Perlwein». Engel F.), Mitt. Versuchsstation Gärungsgew., 1954, 8, № 3/4, 57—58 (нем.)

В связи с повышением спроса на легкие вина автор считает желательным расширение произ-ва немецкого игристого вина, приготовляемого в Германии и Австрии, близкого по типу к Анжуйским игристым винам. Это ординарное виноградное вино с сильным плодовым ароматом и живой игрой. Углекислота, обусловливающая игру, накапливается во время брожения до 1,25 *атм*. Крепость вина 12°, сахаристость незначительная, кислотность 6‰. Вино абсолютно натуральное. В некоторых вариантах допускается лишь насыщение углекислотой извне и корректирование добавлением свежего виноградного сусла. Н. П.

8560. Основные правила снижения кислотности молодых вин. Ренчлер, Таннер (Grundsätzliches zum Säureabbau von Jungweinen. Rentschler H., Tanner H.), Schweiz. Wein-Ztg, 1954, 62, № 51, 853—854, 857 (нем.)

Для развития кислотопонижающих бактерий pH вина должно быть не ниже 3,4, что соответствует титруемой кислотности и 8,5—10 *г/л* на винную к-ту. При меньших величинах pH для снижения кислотности необходимо прибавление углекислого кальция в сусло до брожения, так как внесение его после брожения угнетает кислотопонижающие бактерии и отражается неблагоприятно на органолептич. свойствах молодого вина. Для предохранения сусла от развития патогенных бактерий SO_2 также следует вносить до брожения сусла. Внесение SO_2 в сусло не влияет на процесс кислотопонижения молодого вина, так как свободная SO_2 полностью удаляется вместе с CO_2 брожения. Прибавление же SO_2 к молодому вину угнетает кислотопонижающие бактерии и может рекомендоваться лишь для вин нестойких, с высокой летучей кислотностью и сброженных без соблюдения необходимых санитарных условий. Н. П.

8561. Осветление и созревание вина при воздействии холода. Хере (Weinklärung und Alterung durch Kälte. Hege R.), Kälte, 1954, 7, № 11, 314, 316—317 (нем.)

Для ускорения выпуска вино после брожения подвергается быстрому охлаждению до т-ры, близкой к его точке замерзания (от —3 (до —12° в зависимости от состава вина), с последующим медленным доведением до т-ры подвала. Вино быстро осветляется и приобретает вкус и букет выдержанного. То же достигается регулированием т-ры брожения. Замедляя или прекращая брожение снижением т-ры, можно изменять вино в желаемом направлении. Описываются различные холодильные установки. Н. П.

8562. Применение искусственного холода при обработке вин и фруктовых соков. Жизен (L'application du froid artificiel au traitement des vins et des jus de fruits. Gysin W.), Rev. techn. Sulzer, 1953, № 3, 17—24 (франц.)

В странах с жарким климатом для снижения т-ры брожения применяются холодильники двух систем: 1) холодная вода циркулирует в змеевике, помещаемом в бродящее сусло и 2) сусло пропускается по змеевику, погружаемому в холодную проточную воду. При произ-ве безалкогольных напитков из винограда сусло перед фильтрацией охлаждается до 0°. При консервировании свежего виноградного сока охлаждение комбинируется с насыщением CO_2 под давлением. Применяются особые аппараты для охлаждения вермута и холодильные машины для охлаждения помещений, где хранятся сусла и вина. Н. П.

8563. Тепло и холод при обработке вина в подвале. Кох, Трост, Гейсс (Wärme und Kälte bei der Kellerbehandlung der Weine. Koch J., Troost G., Geiss E.), Dtsch. Weinbau, 1954, 9, № 3, 57—61 (нем.)

8564. Определение содержания меди в вине. Кьеро (Contenuto in rame nel vino. Chierego Nidia), Riv. viticolt. e enol., 1954, 7, № 12, 387 388 (итал.)

По предложенному автором способу определения содержания в вине меди 50 *мл* вина озоляется, зола растворяется в 2 н. азотной или соляной к-те и нейтрализуется аммиаком. Примесь солей железа, дающих с реактивом желтокоричневое окрашивание, осаждается 10—20 *мг* н. фосфата натрия, затем прибавляется несколько *мл* насыщ. водн. р-ра диэтилдитиокарбамата натрия. В присутствии меди получается желто-зеленое окрашивание, обязанное образованию медной соли диэтилдитиокарбаминовой к-ты. Соль нерастворима в воде, образует колл. р-р, не определяемый колориметрически. Поэтому осадок экстрагируется органич. р-рителем, в способе автора — уксуснозтиловым эфиром. Содержание меди определяется спектрофотометрически. Метод быстрый и точный. Содержание меди в винах опытной станции Конельяно, приготовленных в стеклянной таре, из винограда, подвергавшегося лечению медными солями, найдено меди 0,116—0,408 *мг/л*, в винах Триеста 0,280—0,493 *мг/л*. Н. П.

8565. Время и способ сульфитации. Кленк, Фурман (Zeitpunkt und art der Schwefelung. Klenk, Fuhrmann), Dtsch. Weinbau, 1954, 9, № 2, 35—36 (нем.)

Рассматривается необходимость своевременной сульфитации мезги, зависимость степени сульфитации от типа вина (красное или белое, столовое или десертное) и состояния перерабатываемого винограда. Влияние сроков обработки вина, доступа воздуха, способа наполнения бочки вином и проч. Обработка бутылок SO_2 перед розливом вина. Н. П.

8566. Применение фитата кальция для обезжелезивания вина. Риберо-Гайон, Пено (Emploi du phytate de calcium dans les vins comme agent déferrant. Ribéreau-Gayon J., Peynaud E.), Vignes et vins, 1954, № 32, 10—14 (франц.)

8567. Бистралгин — новый препарат для осветления вин и других алкогольных напитков. Далев, Котаров, Лиджи (Бистралгин — нов препарат за бистрене на вина и други алкохолни напитки. Далев Д., Котаров, Ст., Лиджи Л.), Лозарство и винарство, 1954, 3, № 5, 315—317 (болг.)

8568. Испытание винных дрожжей в лаборатории. Ранкин (Testing wine yeasts in the laboratory. Rankine B. C.), Austral. Brew. and Wine J., 1954, 72, № 7, 8, 10 (англ.)

8569 К. Бродильное производство. Томода [醱酵生產. 友田宜孝(共立全集)共立], Серия Кёрицу, Кёрицу, 1953, 182 стр. 250 иен) (япон.)

См. также: 7172, 8354; 2194Бх, 2381Бх, 2988—1991Бх, 2999Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

8570. Добавочные пищевые вещества в технологии и пищевой промышленности. Бурианек, Фрагнер, Котт, Кветонь, Лят, Немечек, Новак, Радимский, Шкопкова, Шулк, Швабенский, Томашек (Akcesorní živiny v potravinářské technologii. Buriánek J., Fragner J., Kott V., Květoň M., Lát J., Němeček J., Novák J., Radimský O., Škopková M., Sulkŷ., Švabenský O., Tomášek J.), Průmysl potravin, 1953, 4, № 1, 2—16 (чеш.)

Рассматриваются фрукты и овощи, зерновые продукты, мясо и рыба и молочные продукты с точки зрения пищевой ценности и главным образом как источники витаминов в питании человека. Разбираются факторы, определяющие накопление витаминов в этих объектах; указываются обстоятельства, влияющие как положительно, так и отрицательно на сохранность различных витаминов в процессе технологич. обработки сырья, вплоть до поступления готовой продукции к потребителю. Отмечается значение обогащения пищевых продуктов витаминами. Г. Ч.

8571. Сушка пищевых продуктов методом сублимации. Смольский Б. М., Сб. науч. тр. Белорус. политехн. ин-та, 1954, № 44, 487—499

Описана сушка материалов в замороженном состоянии под вакуумом — сушка сублимацией, при которой сохраняются качества исходного продукта. Обезвоживание происходит при т-ре, не выше криогидратной точки, что исключает возможность конц-ии белковых молекул и обусловливает сохранение неизменности молекулярной структуры высушиваемого продукта, устраняя этим большинство недостатков сушки обычными методами. Описано устройство установки для сушки материалов сублимацией, разобран принцип его действия и дан тепловой расчет. М. Р.

8572. Сушка замораживанием. Стинхофф (Freeze drying. Stienhoff E d), Purdue Engr, 1954, 49, № 6a, 18—19, 34 (англ.)

Краткое описание процесса сушки сублимацией, применяющейся для пищевых продуктов, витаминов и т. п. Ф. Н.

8573. О новых достижениях в мукомольной промышленности. Гольдштейн (Des progrès ont-ils été réalisés en meunerie? Goldstein O.), Techn. meuniere, 1954, № 45, 1—4 (франц.)

Кратко рассмотрены нововведения в области мукомольного произ-ва. Новый метод кондиционирования зерна путем кратковременной обработки паром при быстром повышении т-ры, а затем мойки, при которой т-ра резко снижается; процесс заканчивается в кондиционере или в сушилке обычного типа; метод пригоден главным образом для стекловидных типов пшеницы и способствует разрыхлению эндосперма, улучшая условия отделения оболочек в ходе помола и увеличивая этим выход первых сортов муки. Вакуумный метод кондиционирования Миаг, при котором из капилляров зерна выкачивается воздух, после чего зерно подвергается воздействию воды под давлением, что способствует отделению оболочек от мучнистого эндосперма; как и в предыдущем способе, обработка предшествует мойке и обычному кондиционированию Пневматич. транспорт промежуточных продуктов (указания на его преимущества и недостатки). В очистительном отделении совмещением пневматич. транспортировки зерна со всеми процессами его вентиляции и провеивания могут быть достигнуты значительные улучшения с упрощением конструкций до сих пор существовавших типов машин, где применялся воздушный поток. Дано описание осевого вентилятора нового типа и разобраны приводы для очистительных машин и вентиляторов; даны принципиальные схемы фотомашин и установок. А. У.

8574. О новом способе ведения теста на соле-дрожжевом растворе. Штейн (Neuartige teigführung mit der Salz-Hefe-Lösung. Stein E. vom), Brot und Gebäck, 1954, 8, № 12, 192—195 (нем.)

Испытанием в лабор. и производственных условиях установлено, что всякое тесто на соле-дрожжевом р-ре получается пластичное, лучше разделывается, в особенности при машинном делении и обработке, и менее чувствительно к перестройке. При увеличении кол-ва дрожжей на 0,5—1,0%, по сравнению с обычным ведением теста, объемный выход изделий больше, пористость мякиша равномернее, гребешок надрезных изделий лучше даже при перестойке; в холодное время года и при пониженной т-ре в производственных помещениях дрожжи следует растворять в 10%-ном соляном р-ре, при повышенной т-ре производственных помещений конц-ию соляного р-ра нужно уменьшать до 8%, а в жаркое время года — до 6—7%. Соле-дрожжевой р-р должен перед расходованием стоять 6 час., но при т-ре $\leqslant 25° \leqslant 24$ час; перед расходованием р-р следует перемешивать для более равномерного распределения осевших дрожжей. Приведены цифровые результаты проведенных исследований. Г. К.

8575. Аналитическое исследование влияния теплового режима на начальную фазу выпечки хлеба. Фогель В. О., Тр. Всес. н.-и. ин-та хлебопекарной пром-сти, 1953, № 5, 199—208

Исследование влияния теплового режима производилось исходя из т-ры начальной фазы выпечки $t_w < 80°$. Выпекаемое изделие рассматривалось как полуограниченное тело, в котором тепловой поток распространяется линейно, не доходя до его центра симметрии, а теплофизич. характеристики приняты постоянными. При расчетах были использованы: ур-ние изменения т-ры поверхности полуограниченного тела в зависимости от времени нагрева, выведенное для данного случая в теоретич. физике, и ур-ние термодинамики — политропич. процесса нагрева, при котором тепловы

напряжения являются степенной функцией от времени и показатель степени n характеризует тепловой режим. Значения $n < 0$ соответствуют падающим тепловым режимам, $n = 0$ — постоянным, $n > 0$ — возрастающим. Расчетами показано, что в начальной зоне выпечки хлеба падающие тепловые режимы обеспечивают меньшие конечные т-ры поверхности при равном кол-ве переданного тепла и более быстрый прогрев глубинных слоев теста, что имеет важное значение для повышения качества хлеба. Приводятся примеры расчетов, таблицы и графики. В. Б.

8576. **Выпечка хлебных изделий инфракрасными лучами. Роч, Тесмер** (Erfahrungen mit dem Infrarot-Ofen. Rotsch A., Tessmer E.), Brot und Gebäck, 1954, 8, № 7, 97—100 (нем.)

Проведена в конвейерной печи выпечка ИК-лучами разных печений, пряников и других изделий толщиной не более 1 *см*. Приведены рецептуры, продолжительность выпечки и качество полученных изделий. Описана конструкция печи; указано, для каких изделий она пригодна, и приведен расход электроэнергии для разных изделий. Г. К.

8577. **Микрофлора ржаных заквасок. Покорный** (Mikroflora žitných kvasů. Pokorný Vladimír), Průmysl potravin, 1955, 6, № 4, 117—179 (чеш.; резюме русс., нем., англ.)

Микрофлора ржаных заквасок характеризуется двумя группами микроорганизмов: дрожжами (*Sacharomyces cerevisiae*), гомоферментативными (*Streptobacterium plantarum* — термофильные бактерии), гетероферментативными молочными бактериями (*Betabakteria*). Микрофлора закваски различных пекарен различна, в частности, в соотношении отдельных микроорганизмов. Изменчивость состава обусловлена различными условиями произ-ва закваски (т-ра, консистенция и т. д.). Управление пекарен разработало единый технологич. процесс произ-ва стандартной закваски, чем исключаются колебания в составе микрофлоры закваски, стандартизируется и повышается качество хлеба. Е. Ш.

8578. **Ферменты в таблетках, улучшающие качество хлеба. Доналдсон** (Enzymes in tablet form control bread quality. Donaldson Dayu lW.), Australas. Baket and Miller's J., 1954, 57, № 688, 26, 29 (англ.)

Для обеспечения необходимого кол-ва амилазы и протеазы для получения теста и хлеба хорошего качества рекомендуется вносить их в виде таблеток при замесе теста. Потребное кол-во таблеток устанавливается хлебопекарным испытанием. Приведена таблица семи вариантов выпечек с изменяющимися кол-вами добавляемых таблеток. Отмечается распространение таблеток среди хлебопекарных предприятий Соединенных Штатов. В. Б.

8579. **Глянец конфет, покрытых глазурью на твердых жирах. Аликонис** (Gloss control in using hard butter coatings. Alikonis Justin J.), Confectioners J., 1954, 80, № 952, 10, 13, 15—16,18, 20, 23 (англ.)

Рассмотрено влияние различных условий в отдельных стадиях произ-ва и хранения на получение и сохранение хорошего глянца на конфетных изделиях, покрытых глазурью на твердых (гидрированных) жирах; даны соответствующие рекомендации. Застывание жиров изучалось на пластографе Брабендера с фариноградом, который давал автоматич. запись кривых застывания. Установлено, что правильное темперирование и размеры кристаллов жира являются основными факторами получения хорошего глянца. Продолжительность сохранения глянца на изделиях обусловливается способностью жира давать кристаллы различной формы. Констатируется увеличение продолжительности сохранения глянца при добавлении к глазури эмульгаторов. Рассматривается влияние различных эмульгаторов на сохранение глянца. М. А.

8580. **О содержании фитиновой кислоты в финляндском хлебе. Куркела, Корхонен, Россандер, Ройне** (Suomalaisen leivän fytiinihappopitoisuudesta. Kurkela Rakel, Korhonen Eeva, Rossander Marjatta, Roine Paavo), Maataloustieteellinen aikakauskirja, 1953, 25, № 2, 84—92 (фин.; резюме англ.)

Для изучения распада фитиновой к-ты при хлебопечении определялось ее содержание в 60 образцах финляндского хлеба, изготовленного домашним и фабричным способом, а также процесс ее разложения на отдельных этапах приготовления кислого ржаного хлеба. В ржаных хлебах содержание фитиновой к-ты было тем меньше, чем кислее хлеб. При изготовлении хлеба разлагалось не менее 50%, а в лучших случаях 98% фитиновой к-ты. В готовых хлебах содержание фосфора фитиновой к-ты равнялось 5—151 *мг*/100 *г*. При трехэтапном изготовлении распад происходил лучше, чем при двухэтапном. В твердых хлебах, по сравнению с мягкими ржаными хлебами, при той же кислотности процент распада был на 10—20% меньше. Больше всего фитиновой к-ты содержали изготовленные с помощью дрожжей грахам-хлеб и ячменный хлеб. При их изготовлении из фитиновой к-ты муки распадалось в среднем только 25—35%. В готовых хлебах фосфора фитиновой к-ты было в среднем 120—170 *мг*/100 *г*. М. Т.

8581. **О свойствах овощей зависящих от условий выращивания. Зеррер** (Über die Mängel von Gemüse zu Konservierungszwecken, hervorgerufen durch die Kulturbedingungen. Serger Herm), Dtsch. Lebensmitt.— Rundschau, 1954, 50, № 9, 216—218 (нем.)

Показано влияние условий выращивания на технологич. свойства овощного сырья при консервировании различными способами. А также отмечена необходимость рационализации технологии консервирования с целью максим. сохранения питательной ценности сырья. Л. Б.

8582. **Хранение картофеля при пониженной температуре. Николайзен-Скупин, Николайзен** (Die Kaltlagerung von Kartoffeln. Nicolaisen-Scupin L., Nicolaisen N.), Kältetechnik, 1954, 6, № 3, 62—66 (нем.)

Для опытного хранения при пониженной т-ре в пяти камерах специализированного хранилища был заложен картофель насыпью и в мешках, хранившийся ранее в хранилищах обычного типа. Для обеспечения циркуляции воздуха и регулирования т-ры камеры были снабжены приточно-вытяжной вентиляцией, стеллажами и каналами. Т-ра хранения картофеля 3—4°; относительная влажность воздуха в камере 85—92%; скорость движения воздуха 0,4—0,65 *м/сек* и в одной из камер 0,7 *м/сек*. Показано, что успешность хранения при пониженной т-ре в первую очередь зависит от сорта картофеля, качества и состояния клубней перед закладкой. Понижение т-ры хранения картофеля уменьшает вдвое потери при хранении и способствует лучшему сохранению витамина С. Л. Б.

8583. **Окислительное разрушение ликопина в томат-пюре в процессе производства. Монселизе, Берк** (Some observations on the oxidative destruction of lycopene during the manufacture of tomato puree. Monselise Joseph J., Berk J.), Bull. Res. Council Israel, 1954, 4, № 2, 188—191 (англ.)

Красный цвет зрелых томатов обусловливается наличием в них каротеноида ликопина ($C_{40}H_{56}$), содержащегося в кол-ве до 0,4 *г* на 1 *кг* плодов. В процессе

XUM

произ-ва подвергается окислению и изомеризации, в результате чего значительно снижается интенсивность окраски томатопродуктов. Предварительными исследованиями установлена возможность доведения окисления ликопина до минимума при помощи применения деаэрации сырой томатной массы, кратковременого нагрева (не свыше срока, необходимого для инактивации ферментов) при повышенной т-ре и максимально возможного сокращения промежутка времени между тепловой обработкой пульпы и подачей ее в вышарную установку. Приведена таблица с данными, отражающими динамику потери ликопина в отдельных операциях технологич. процесса. М. Р.

8584. **Способ сохранения пищевых продуктов путем быстрого замораживания. Бамберже** (La conservation des produits alimentaires par la congélation ultra-rapide. Bamberger Jean), Rev. conserve France et Union franc., 1955, **10**, № 3, 65, 66, 70—71, 74—75 (франц.)

8585. **Быстрый метод определения влажности в замороженных лимских бобах. Стерлинг** (Rapid moisture determination in frozen lima beans. Sterling Clarence), Food Technol., 1955, **9**, № 4, 190—191 (англ.)

Показано, что бихроматный метод определения влажности, предложенный Лаунер — Томиматсу дает при анализе бобов лима достаточно точные результаты. При сравнении с обычным методом определения в вакуум-сушильном шкафу, в зависимости от сорта бобов, ошибка анализа составляет 0,33—0,72%. Ход определения: 2 *г* навески окисляют 1,835 н. $K_2Cr_2O_7$ в присутствии серной к-ты, через 4 мин. оттитровывают железоаммиачными квасцами, определяя конец титрования потенциометрич. методом. Влажность находят по ф-ле $X = 100(1 - F \cdot D)$, где D — израсходованное кол-во $K_2Cr_2O_7$ в *мл*, F — кол-во сухого в-ва в *г* окисляемого 1 *мл* стандартного р-ра $K_2Cr_2O_7$ (устанавливают эксперим. путем для каждого нового вида продукта). Т. С.

8586. **Производство замороженного дынного сока. Дерозье** (Why not melon juices for frozen desserts? Desrosier Norman W.), Canner, 1955, **120**, № 2, 22—24 (англ.)

Дыни весом 9—12 *кг* режут на четвертинки, съедобную плодовую мякоть выскабливают большой ложкой, затем вместе с семенами пропускают через протирку для томатов. Полученный сок содержит 12% растворимых в-в. Из одной дыни получается в среднем 5,7 *л* сока. Свежий сок имеет приятный, нежный аромат и красивый цвет. Благодаря чувствительности к нагреванию, сок концентрируют вымораживанием. Удаление образующегося льда производится до получения сока двойной конц-ии. Замороженный концентрат дынного сока хранят при—23° и рекомендуют использовать для приготовления мороженного. Г. Н.

8587. **Влияние условий хранения сырья на химический состав и качество сушеных бататов. Артур, Мак-Лемар, Миллер, Джонс, Систранк** (Effects of conditions of storage of raw materials on chemical properties of dehydrated products. Arthur Jett C. Jr, McLemore T. A., Miller Julian C., Jones Lloyd G., Sistrunk William A.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 2, 151—155 (англ.)

Изучены изменения содержания влаги, каротина, аскорбиновой к-ты и сахаров, происходящие в клубнях бататов во время хранения при 10, 15,5 и 21—24°, и влияние указанных изменений на качество сушеного продукта. Установлено, что оптимальной т-рой хранения сырья для улучшения качества сушеного продукта является 15,5°; бататы, высушенные после 4—6-месячного хранения при указанной т-ре, имели яркую желто-оранжевую окраску, содержание каротина 0,0225—0,0250%, аскорбиновой к-ты 35—40 *мг*/100 *г* и восстанавливаемость ~ 100%. М. Р.

8588. **Новые методы консервирования пищевых продуктов. Бальшмитер** (Lebensmittel-Konservierung mit neuen Verfahren. Ballschmieter H.), Umschau, 1954, **54**, № 9, 268—270 (нем.)

Обзор новых способов консервирования с применением ультразвука с зоной колебания в жидкостях $20—5 \times 10^5$ *кгц*, с длиной волны $6 — 2{,}4 \times 10^{-4}$ *см*, с помощью УФ- и ИК-лучей, токов высокой частоты, холодной стерилизации облучением β- и γ-лучами при напряжении >2,5 млн. *в*, γ-лучами с использованием радиоактивных элементов (изотопов), напр. побочных продуктов при получении плутония. О. Ц.

8589. **Химико-технологическое исследование ягод лесной рябины** *Pirus aucuparia* Gärtn. **Ранков, Попов** (Untersuchungen über die Früchte von *Pirus aucuparia* Gärtn. Rankoff G., Popow A.), Докл. Болгар. АН, 1954, **7**, № 1, 5—8 (нем.; резюме русс.)

Приведен средний хим. состав 9 исследованных сортов ягод лесной рябины: сахара 6,0—7,5%, к-ты 1,9—5,9%, каротина 6,2—9,8 *мг*%, витамина С 60—74 *мг*%. Вследствие горьковатого вкуса ягоды могут быть использованы для приготовления мармелада только в смеси с другими плодами (яблоками). Предложен способ получения из рябины каротинового концентрата. Тщательно вымытые плоды бланшируют, отпрессовывают под давл. 50—60 *amu*, измельчают, после отделения семян и увлажнения водой вторично прессуют под давл. 300—350 *amu*, высушивают в вакууме при 50—60°. Полученный концентрат имеет слабый горьковато-кисловатый вкус и содержит 175 *мг*% каротина. Л. Ш.

8590. **Об использовании плодов «Chalta»** (*Dillednia indica*, Lin.). **Прутхи. Лал** (Studies on the utilization of chalta fruit (*Dillenia indica*, Lin.) preliminary observations. Pruthi J. S., Lal Girdhari), Chem., Age India, 1954, **5**, № 3, 33—36 (англ.)

«Chalta»— дикорастущий плод лесов Ассама, Бенгалии, Западной и Южной Индии. Плодовая мякоть имеет сладкий, слегка кисловатый вкус, содержит 18,28% сухих в-в, кислотность в пересчете на яблочную к-ту 1,83%, содержание аскорбиновой к-ты 2,35 *мг*%, белка 1,01%. Низкий выход сока — 13% от веса мякоти и 2,8% от веса целого плода — делает экономически невыгодным его произ-во. Для приготовления освежающего напитка свеженарезанные ломтики мякоти заливают на 30 мин. двойным по весу кол-вом воды, экстракт процеживают и остаток заливают вдвое меньшим кол-вом воды. К смеси двух экстрактов добавляют сахар и лимонную к-ту до получения общего содержания сухих в-в 50% и кислотности 0,75%, после процеживания и добавления обычной дозы метабисульфита калия напиток разливают в простерилизованные бутылки. Из мякоти плодов также вырабатывают пектиновый экстракт, дающий хорошее желе. Разрабатываются способы приготовления конфет и маринадов. Г. Н.

8591. **Цитрусовая промышленность Родезии. Хамлин** (Rhodesia's citrus industry. Hamlin John), Food, 1955, **24**, № 281, 58—60 (англ.)

Краткое описание технологии произ-ва цитрусовых концентратов, получаемых упариванием соков в пять и семь раз. Одновремено из кожицы цитрусовых з-д вырабатывает эфирные масла, из отходов получают кормовую муку. Производительность з-да 100 тонн сырья в сутки. Г. Н.

8592. **Малина для замораживания. Ли, Слейт** (Raspberries for freezing. Lee Frank A., Sla-

te George L.), Canner, 1955, **120**, № 2, 49 (англ.)

Дается сравнительная оценка сортов малины в отношении пригодности для замораживания. Наилучший продукт дают сорта с большей кислотностью. Красные сорта—хороший источник аскорбиновой к-ты, черные и пурпурные — удовлетворительный. Вымытая малина помещается в тару, заливается 50—60%-ным сахарным сиропом, замораживается и хранится при —18°. Для меньшей потери аромата иногда применяется сухой сахар, но это не обязательно, так как аромат малины довольно стоек, а кол-во воды, потребное для растворения сахара, невелико. Г. Н.

8593. **Быстрое замораживание фруктов. Гак** (La refrigerazione rapida dei frutti. Gac M.), Freddo, 1954, 8, № 1, 11, 13, 14 (итал.)

Основываясь на результатах эксперим. исследований быстрого замораживания фруктов, определено значение т-ры, относительной влажности и скорости циркуляции воздуха. Определялось кол-во выделяемой фруктами CO_2 и их весовые потери. Установлена практич. целесообразность быстрого замораживания наиболее нежных фруктов и отмечено значение хорошей вентиляции помещения. И. З.

8594. **Фильтрация через кизельгур. Гавелька** (Filtrace křemelinou. Havelka Jan), Prumysl potravin, 1954, 5, № 9, 398—400 (чеш.)

Показана целесообразность фильтрации фруктовых соков через слой активированного кизельгура. Описано оборудование (фильтры, мешалка). Расход кизельгура, при зарядке фильтра для нанесения слоя его 300—500 *г* на 1 *м*² фильтрующей поверхности. На 1000 *л* яблочного сока расходуется 3—5 *кг* кизельгура. Е. Ш.

8595. **Гавайский пунш.**— (Hawaiian punch.—), Food Packer, 1955, 36, № 2, 38—39, 87 (англ.)

Описан процесс произ-ва гавайского пунша — фруктового безалкогольного напитка из ананасов, апельсинов, бананов, лимонов, и других фруктов тропич. и субтропич. зоны, имеющий широкое распространение в США. Основные операции: произ-во соков высокой концентрации на месте вызревания плодов; смешивание соков с сахаром и водой; гомогенизация; двухстадийная пастеризация при 91°; розлив в банки и закатка; охлаждение в холодильнике. М. Р.

8596. **Причины химического бомбажа жестяных банок из белой жести. Коциан** (Příčiny chemických bombáží v bílých plechovkách. Kocián Ladislav), Prumysl potravin, 1954, 5, № 5, 208—212 (чеш.)

Показано влияние качества произ-ва оловянной жести на уменьшение процента хим. бомбажа. Дано обоснование электролитич. коррозии консервных банок. Описано влияние на коррозию пленки лака, пористости оловянного слоя, состава стали, стерилизации, охлаждения, хранения продуктов, сахара, желатины, белков, соли, серы, меди. Е. Ш.

8597. **Контроль состава атмосферы в плодохранилищах. Фидлер** (Control of the composition of the atmosphere in gas stores. Fidler J. C.), Communs. Inst. internat. froid., 1953, avril, 235—237 (англ.; резюме франц.)

Продолжительность хранения яблок и груш в кондиционируемой атмосфере увеличивается при повышении содержания CO_2 и снижении содержания O_2; для каждого вида этих фруктов существует свой оптимум конц-ии CO_2 и O_2. В холодильной камере поглощаемое фруктами кол-во O_2 почти равно выделяемому кол-ву CO_2; в процессе хранения содержание O_2 в атмосфере камеры падает, а содержание CO_2 настолько же повышается. Когда оптимум конц-ии CO_2 нарушается, производится подача в камеру наружного воздуха (при одновременном выпуске газов в другом конце камеры) до установления оптимального содержания CO_2. При хранении некоторых сортов фруктов общее содержание $CO_2 + O_2$ в атмосфере склада должно быть $< 21\%$ и достигнуть оптимума конц-ии простой аэрацией невозможно; приходится поглощать CO_2 в скруббере, орошаемом р-ром щелочи. Описаны методы работы в таких случаях. А. И.

8598. **Вакуум-сушка в производственном масштабе. Годдард** (Large-scale vacuum dehydration. Goddard D. R.), J. Scient. Instrum., 1953, suppl. № 1, 43—46 (англ.)

Обзор конструкции современных установок для вакуум-сушки при низкой т-ре и высоком разряжении, включая метод вакуум-сублимации. Приведены схемы конденсации и удаления паров в вакуум-сушилках. В. Ф.

8599. **Качественное определение сульфитов, щелочных металлов, внесенных в мясо на бойнях. Применение цветовой реакции сульфитов в присутствии гипосульфита (реактива Буго) и вольфрамата натрия к экстракту из мяса. Бланшар, Пантелеон** (Recherche qualitative des sulfites alcalins ajoutés frauduleusement aux viandes de boucherie. Application de la réaction colorée des sulfites en présence du réactif à l'hypophosphite de Bougault et de tungstate de sodium sur un extrait déprotidé de la viande suspecte. Blanchard L., Pantaleon J.), Ann. falsific. et fraudes, 1954, **47**, № 541—542, 32—33 (франц.)

Предложен метод определения сульфитов (I) в мясе (М), основанный на цветовой р-ции I с гипофосфитом и вольфраматом Na. Чувствительность — 25 *мг* I в 100 *г* М или 1 *мг* I на 1 *дм*² поверхности М. Если I находится на поверхности М, то кусок М 5 × 3 *см*, толщиною в 0,5 *см*, извлекают в фарфоровой чашке 9—10 *мл* воды в течение 2—3 мин. при помешивании. К слитому р-ру прибавляют 0,1 *мл* 15%-ного р-ра $K_3Fe(CN)_6$ и после перемешивания 0,1 *мл* 30%-ного р-ра ацетата Zn. Если вся масса М пропитана I, то 5 *г* рубленого М извлекают в склянке 30—40 *мл* воды в течение 20 мин. К слитому р-ру прибавляют 0,5 *мл* $K_3Fe(CN)_6$ и после взбалтывания 0,5 *мл* ацетата Zn. В обоих случаях к 5 *мл* фильтрата прибавляют 0,3 *мл* 10%-ного р-ра вольфрамата Na, а затем 0,5 *мл* реактива Буго и нагревают на пламени горелки до начала кипения. В присутствии I наступает голубое окрашивание. С. Б.

8600. **Изготовление консервов «Сардины балтийские» из салаки. Пателина А. Л.**, Рыб. х-во, 1955, № 3, 20—22

Описано производственное испытание нового технологич. процесса изготовления сардин из салаки с предварительной термич. обработкой рыбы горячим воздухом в сардиносушилке, спроектированной Гипрорыбпромом и изготовленной Калининградским литейномеханич. з-дом Главрыбосудостроя. Установлено, что сардиносушилка вполне удовлетворительно осуществляет обезвоживание салаки и может быть принята промышленностью. Оптимальный режим работы: подсушка 15 мин. при 65°; проварка 35 мин. при 90°; потери в весе тушки достигают 25%; содержание влаги в полуфабрикате ~ 64%. Выработанные консервы отнесены к высшему сорту. Приведены описание и схема устройства и работы сушилки. М. Р.

8601. **Современное состояние облучения пищевых продуктов. Кук** (Present status of food irradiation. Cook W. H.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1954, **33**, № 9, 64, 66, 68 (англ.)

8602. **Пастеризация молока с применением автоматических переключателей и регулирующих устройств. Вельцхольц** (Die praktische Durchführung der

Milcherhitzung unter besonderer Berücksichtigung automatischer Umschalt- und Regelanlagen. Wälzholz G.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1955, **7**, № 2, 181—193 (нем.)

Описаны приспособления измерительной и регулировочной техники для регулирования кол-ва молока, записи и регистрации т-ры, терморегуляторы, регуляторы давления пара и автоматически действующие переключатели. Для повышения эффекта пастеризации молока в Германии допускаются лишь определенные типы пастеризаторов, удовлетворяющие санитарно-гигиеническим требованиям; разрабатываются директивы по монтажу и эксплуатации пастеризаторов. Создаются новые измерительные и регулирующие приборы, обеспечивающие автоматич. эксплуатацию пастеризаторов. А. Т.

8603. О пастеризации молока без выдерживания. Тобайас (Will no-hold pasteurization come next? Tobias Josef), J. Dairy Sci., 1955, **38**, № 3, 325—328 (англ.)

Разбор последних работ по нагреванию молока выше точки кипения. Нагревание до 160 и 115—121° без выдержки, быстрое охлаждение, гомогенизация и розлив при асептических условиях обеспечивают стерильность и сохраняемость молока (или сливок) 3—5 недель при 3—10°. Нагревание заготовленной смеси для мороженого до более высоких т-р, чем пастеризация, улучшает вкус и консистенцию готового продукта, однако при 114° наблюдается отрицательное действие на некоторые стабилизаторы и вкусовые в-ва. Оказалось возможным нагревание молока до 149° в течение 6 сек. при сгущении для произ-ва карамели. Использование нагретого до 88—93° обезжиренного молока для сыра коттедж дает очень хороший сгусток. Удовлетворительный результат получен при выработке шоколадного молока с применением высоких т-р. Отмечается, что быстрое нагревание молока до высоких т-р в комбинации с быстрым охлаждением будет внедрено в молочную пром-сть, поскольку этот метод позволяет делать стерильную продукцию с незначительным изменением вкуса. Даны рисунки и техническая характеристика трех установок для нагревания молока без выдерживания. Г. Т.

8604. О надежности пастеризации молока. Лампе (Die Zuverlässigkeit der Milchpasteurisierung. Lampe B.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, **6**, № 3/4, 25—33 (нем.).

Разбираются причины и приводятся примеры обсемененности пастеризованного молока нежелательной микрофлорой, в особенности туберкулезными бактериями. Отмечается, что общеизвестные способы пастеризации, с использованием современного технологич. оборудования, не гарантируют в пастеризованном молоке отсутствия указанной микрофлоры. Даже при тщательном наблюдении за процессом происходит контакт сырого или непрогретого молока с пастеризованным. Гарантировать отсутствие в пастеризованном молоке туберкулезных бактерий можно лишь получением молока из хозяйств, где нет заболеваний туберкулезом. Г. Т.

8605. Стерилизация с предварительным подогреванием молока на пластинчатом аппарате. Каттелл (Ein Plattenerhitzer für die Kurzzeit-Vorsterilisation (Ultra-Hocherhitzung) von Milch. Cuttell J. R.), Milchwissenschaft, 1955, **10**, № 2, 38—40 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Описывается оборудование и способ непрерывной стерилизации молока при 135° в течение 2 сек. с предварительным подогреванием на пластинчатом аппарате и выдержкой при 85° в течение 6 мин. Указывается, что этот способ уменьшает отложение молочного камня на пластинах. В тексте имеется графич. схема установки и общий вид. Г. Т.

8606. Влияние различных типов фляг на качество молочных продуктов. Часть I. Зависимость качества молочных продуктов от примесей металлов. Жиру, Брайант, Спроул (Effect on quality of dairy products of various types of milk cans. Part I. Quality of dairy products as affected by metal contamination. Giroux R. N., Bryant L. R., Sproule W. H), Canad. Dairy and Ice Cream J. 1955, **34**, № 1, 36, 38, 40, 42—43, 52 (англ.)

Однородные сливки выдерживались при 15—20° в алюминиевых, из нержавеющей стали, железных луженых флягах (новых, а также бывших в употреблении с слабыми и сильными признаками коррозии) и в стеклянной таре (контроль). На пятый день сливки были исследованы на содержание железа, меди, алюминия, олова, витамина А, каротина, на кислотность, окисление жира, сделана органолептич. оценка; затем сливки были нейтрализованы и после пастеризации переработаны в масло. Перед посолкой были отобраны образцы для анализа на металлы; готовое масло хранилось 8 месяцев при 2° и периодически подвергалось органолептич. оценке. Одновременно в таких же флягах выдерживалось молоко, которое также исследовалось на содержание металлов, витаминов и на вкус. Опытами установлено, что молоко и сливки из железных фляг, поврежденных коррозией, содержат больше железа, вкусовые качества их ниже, а масло из таких сливок портится быстрее, сравнительно с маслом из сливок, хранившихся в железных новых, алюминиевых и стальных флягах. Выдержка в разных флягах не отразилась на кол-ве витамина А и каротина в сливках и масле, рибофлавина и аскорбиновой к-ты — в молоке. Разницы с точки зрения влияния на качество молочных продуктов между алюминиевыми и стальными доброкачественными луженым флягами не отмечено. Г. Т.

8607. Факторы, связанные с образованием жирового кольца на гомогенизированном молоке. Демотт, Траут, Браниер (Factors relating to the formation of a fat-ring on homogenized milk. Demott B. J., Trout G. M., Brunner J. R.), Food Res., 1954, **19**, № 6, 603—609 (англ.)

Исследовались причины появления на поверхности гомогенизированного молока кольца молочного жира, остающегося на горлышке бутылки после ее опорожнения. Установлено, что этот порок, известный под названием «жировое кольцо», обусловлен деэмульгированием жира при проведении процесса гомогенизации при т-ре, значительно более низкой по сравнению с т-рой пастеризации. Добавление к молоку перед гомогенизацией сухого обезжиренного молока или сливок также стимулирует выделение жира. Резкие изменения т-ры в период хранения молока ускоряют это явление и увеличивают его размеры. А. Г.

8608. Вязкость рыночных сливок. Ротуэлл (The viscosity of market cream. Rothwell J.), Irish Agric. and Creamery Rev., 1954, **18**, № 247, 16—18 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 17810 М. Р.

8609. Метод определения времени контакта с ионообменными смолами при изучении равновесия неорганических веществ в молоке. Бейкер, Герке, Афспранг (An ion-exchange resin-contact time method for the study of inorganic equilibria in milk. Baker J. M., Gehrke C. W., Affsprung H. E.), J. Dairy Sci., 1954, **37**, № 12, 1409—1415 (англ.)

Метод определения продолжительности контакта с ионообменными смолами был использован для изучения равновесия между катионами и анионами в сы-

ром и пастеризованном молоке. Приводятся кинетич. кривые обмена Ca и P из сырого обезжиренного молока и из истинных р-ров. За первые 10 сек. контакта обменивается 36% Ca, а за 180 сек. ~ 95%, что интерпретируется как содержание ионизированных и растворимых комплексных соединений Ca. Из фосфорных соединений за 10 сек. обменивается 44% и за 180 сек.— 65—68%. Это указывает, что ~ 1/3 содержащегося в молоке P связано с органич. соединениями и не участвует в ионном обмене. А. Г.

8610. Об определении нитратов в молоке. Хенни (Über den Nitratnachweis in Milch. Hänni H.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1954, 45, № 6, 502—508 (нем.; резюме англ., франц.)

Содержание нитратов в молоке нормально не превышает 10^{-4}% NO_3. Ни примесь к молоку воды, остающейся в аппаратах после мойки, ни корма с относительно высоким содержанием нитратов, ни болезни вымени или загрязнения со скотного двора не повышают заметно содержания нитратов в молоке. Положительную р-цию на нитраты при испытании с дифениламиновым реактивом дает лишь молоко, содержащее примесь водопроводной воды (с нитратами) в целях фальсификации. Для определения осаждают белки молока р-ром хлорной ртути, фильтруют, и к части прозрачного фильтрата добавляют раствор дифениламина в серной кислоте. При наличии нитратов появляется синее окрашивание, по интенсивности которого можно судить об их количестве. А. Г.

8611. Среда для одновременного подсчета и предварительной идентификации микрофлоры молока. Донован, Винсент (A medium for the simultaneous enumeration and preliminary identification of milk microflora. Donovan Kathleen O., Vincent J. M.), J. Dairy, Res., 1955, 22, № 1, 43—47 (англ.)

В стандартную питательную среду, применяемую при микробиологич. анализах молока, были внесены следующие изменения: глюкоза заменена лактозой, а лакмус двумя индикаторами (бром-крезолфиолетовый и фенол-красный). В целях лучшего обнаружения протеолиза и осаждения казеина кол-во обезжиренного молока было увеличено до 1 *мл* на 10 *мл* готовой среды. Применение двух индикаторов (охватывая диапазон pH от 5,2 до 8,4) позволяет обнаруживать образование как к-т, так и щелочей. Новая среда допускает не только подсчет общего числа колоний, но и предварительную идентификацию присутствующих видов и особо подходит для изучения термостойкой микрофлоры пастеризованного молока. В. Н.

8612. Исследования устойчивости молочнокислых бактерий против пенициллина. Зелеман, Тимм (Untersuchungen über die Resistenz von Milchsäurebakterien gegen Penicillin. Seelemann Martin, Timm Fritz), Milchwissenschaft, 1955, 10, № 4, 113—116 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Изолированные из закваски штаммы могут быть сделаны устойчивыми против пенициллина (3 *ед/мл*) молока путем 200 пассажей штаммов в молоке, содержащем пенициллин. Эта устойчивость после 50 пересадок в молоко, не имевшее пенициллина, у некоторых штаммов сохранялась полностью, у других только большая часть её. Устойчивые штаммы в отношении определенных физиологич. свойств были сравнимы с исходными штаммами, причем оказалось, что ароматообразование в процессе развития резистентности было утеряно. Применение резистентных, по отношению к пенициллину, штаммов имеет большее значение в сыроделии, чем в маслоделии. А. Т.

8613. Новые продукты из молока. Нелман (New products from milk. Knelman F. H.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1955, 34, № 3, 34—35, 44 (англ.)

Сообщается об использовании в Канаде обезжиренного молока и сыворотки для выработки новых молочных продуктов. Основными производственными процессами обработки обезжиренного молока являются сгущение и коагуляция, а сыворотки — сгущение и ферментация. Процессы сгущения осуществляются методами вакуумной конденсации, вымораживанием, центрифугированием и другими методами. Во всех случаях обезжиренное молоко или сыворотка предварительно подвергаются тепловой обработке. Применяются т-ры от 21 до 88° с выдержкой от 10 до 30 мин. Концентраты вырабатываются в цельном виде или с сахаром. Сухое обезжиренное молоко и сыворотка вырабатываются с применением барабанной или распылительной сушилок. Приводится большой перечень различных продуктов, вырабатываемых из сгущенных и сухих концентратов и препаратов, получаемых в результате ферментации сыворотки. Библ. 45 назв. Л. К.

8614. Новый процесс производства быстро восстанавливающегося сухого обезжиренного молока. Хейвигхорст (New process produces instant non-fat dry milk. Havighorst C. R.), Food Engng, 1954, 26, № 10, 74—77 (англ.)

Высококачественное сухое обезжиренное молоко распылительной сушки увлажняется и вторично высушивается на конвеерной сушилке. Высушенный продукт, имеющий пористую, губчатую структуру, измельчается и расфасовывается. Готовый продукт имеет 3—3,5% влаги. Н. Б.

8615. Измерение окисления сухого молока с применением тиобарбитуровой кислоты. Сидуэлл, Салунин, Митчелл (Measurement of oxidation in dried milk products with thiobarbituric acid. Sidwell C. G., Salwin Harold, Mitchell J. H., Jr), J Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 1, 13—16 (англ.)

Описывается видоизмененный метод определения перекисей с помощью 2-тиобарбитуровой к-ты (I), допускающий определение в мутных р-рах. К 15 *г* сухого молока добавляют в колбе Кьельдаля 75 *мл* дистилл. воды и 7 *мл* 3 н. соляной к-ты и отгоняют с водяным паром 10 *мл* жидкости в течение 10 мин. Отбирают 20 *мл* дистиллата, добавляют 2 *мл* р-ра I (0,67 *г* в 100 *мл* ледяной уксусной к-ты, содержащей 2 *мл* конц. HCl) и нагревают 35 мин. на водяной бане до окрашивания р-ра в красный цвет. Интенсивность цвета р-ра определяют спектрофотометрически по поглощению на волне 530 *мμ*. Показания пробы в образцах, взятых с хранения, коррелируются с органолептич. оценкой их. А. Г.

8616. Микробиологические исследования эффективности кратковременной высокой пастеризации смеси для мороженого. Спек, Грош, Льюкас, Хайкин (Bacteriological studies on high-temperature short-time pasteurization of ice cream mix. Speck M. L., Grosche C. A., Lucas H. L. Jr, Hankin L.), J. Dairy Sci, 1954, 37, № 1, 37—44 (англ.)

Исследования, проведенные с чистыми культурами микрококков и микробактерий и смесью для мороженого различного состава, показали, что состав смеси не оказывает влияния на эффективность пастеризации. Результаты проведенных наблюдений над т-рами пастеризации 79,4, 82,2, 85 и 90,6° дают основание рекомендовать соответственно указанных т-р следующую продолжительность: для микрококков 21,2; 11,8; 7,2; 1,0; для микробактерий 16,5; 11,4; 6,5; 0,3 сек. Т-ра пастеризации, согласно требованиям стандарта, 79,4°

27*

XUM

в течение 25 сек. является более надежной, чем 68,8° в течение 30 мин. Предварительные исследования, проведенные в заводских условиях на вакреаторе с микрококками, показали удовлетворительные результаты при 88,3°. Подобные результаты были получены на пастеризаторе Stevac при т-ре 77,8° в течение 25 сек. В. Б.

8617. Внедрение нового способа производства масла на заводах Белоруссии. Шамгин В., Павлов Н., Молоч. пром-сть, 1955, № 2, 26—27

Непрерывно-проточным способом произ-ва масла (методом Мелешина) с 1954 г. на Слуцком з-де БССР выработано масла высших сортов 99,2%, на Речицком—100%; причем производительность труда увеличилась в 4 раза. Отмечаются некоторые недочеты технологич. оборудования линии и необходимость оснастить ее приборами для автоматич. терморегулирования и определения жира сливок в потоке. Г. Т.

8618. Новые ускоренные методы точного и быстрого определения содержания воды в масле, а также жира в сливках и других продуктах. Зигенталер (Neue Schnellmethoden für die rasche und exakte Bestimmung des Wassergehaltes in Butter und des Fettgehaltes in Rahm und anderen Produkten. Siegenthaler E.), Schweiz. Milchzeitung, 1954, 80, № 102, 671—672 (нем.)

Описывается прибор MLI-400 для быстрого определения влаги в масле путем нагревания в нем при 150° 10 *г* масла в тонком слое и взвешивании на вмонтированных торсионных весах с оптическим приспособлением для отсчета потери в весе. Анализ продолжается 6—10 мин., точность ±0,05%. Этим же прибором можно пользоваться для взвешивания жира после выпаривания р-рителя при определениях содержания жира весовым методом в масле, сухом молоке, сливках, мороженом и в сгущенном молоке. Точность анализа 0,1%, продолжительность — от 20 до 30 мин. А. Г.

8619. Новое в технологии сыра. Розанов А., Молоч. прэм-сть, 1955, № 3, 17—21

В последнее время изыскиваются рациональные приемы по уходу за сырами в подвале, испытываются способы быстрого наведения корки, или покрытия поверхности сыра влаго- и воздухонепроницаемыми защитными пленками, проверяется действие сорбиновой к-ты против плесневения корки сыра и упаковочного материала. Описываются способ Литвинова ранней тепловой обработки сыра с одновременным парафинированием его сплавом ДС и применение парафин-полимерных смесей (полиизобутилен 10—15%+парафиновый сплав 85—90%) для покрытия сыра. Разрабатываются приемы, ускоряющие образование сгустка и обработки сырного зерна. Для ускорения свертывания наиболее эффективными оказались соли кальция, монофосфата натрия и повышенные (до 2%) дозы бактериальных заквасок. Ускорение обработки зерна в ванне достигается ранней обработкой сгустка и повышенной т-рой второго нагревания (метод мастера Дмитриева). Испытываются опытные образцы сыроизготовителей периодич. и непрерывного действия. Поточные линии являются прогрессивным способом в произ-ве сыра, значительно повышают производительность труда, мощность цехов и позволяют вырабатывать сыр высокого качества. Л. К.

8620. Влияние поваренной соли на развитие молочнокислых и газообразующих бактерий. Сокольская А., Молоч. пром-сть, 1955, № 2, 19—21

Наиболее чувствительными к поваренной соли оказались молочнокислые палочки, рост которых подавлялся даже при добавлении к среде 0,5% соли. Молочнокислые стрептококки более устойчивы к воздействию соли. При конц-ии NaCl 0,5% рост их даже стимулировался, и только при 5% соли наблюдалась резкая депрессия. Добавление 2% соли угнетало развитие *Str. lactis*, но стимулировало рост ароматообразующих бактерий. Наиболее устойчивы к соли газообразующие бактерии (*B. coli-aerogenes*). Слабое развитие их наблюдали при 5—6% соли. Действие соли на бактерии усиливается при отклонении pH среды от оптимального значения. Повышение буферности и питательности среды, стимулирующее развитие молочнокислых и ароматообразующих бактерий, значительно ослабляет воздействие на них соли. Добавление к среде 1% соли понижает способность *B. coli-aerogenes* образовывать газ. Посолка голландского сыра в зерне (0,5 и 1% соли) стимулирует развитие микрофлоры сырого молока. Качество сыра при этом ухудшается. А. Т.

8621. К вопросу о микроструктуре некоторых сыров. Михеева Г. А., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясн. и молочн. пром-сти, 1955, № 3, 115—120

Микроскопические срезы замороженных проб сыра, взятых из глубоких слоев, толщиною от 12 до 20 μ, приготовлялись при помощи микротома. Срезы обрабатывались гематоксилином Майера, при этом хорошо окрашивались в голубоватый и синий оттенки все прослойки между сырными зернами, а также, вероятно, отложения солей кальция внутри зерен. Жировые капли и разные белково-липоидные элементы окрашивали суданом III. Окрашенные препараты помещали в глицерин или в смесь глицерина с желатиной. Измерение размеров сырных зерен проводили по их поперечной и продольной оси. Для вычисления среднего размера площади разреза зерен в микронах измеряли 50 зерен. Площадь сырных зерен в разных сырах составляет от 5,6 до 16,77 *мм*² (в голландском—II сорт — 5,66, костромском — 7,92, советском — 7,98, швейцарском—9,84, ярославском — I сорт — 13,08, дорогобужском—13,47, степном —14,36, ярославском 16,45—16,77). Внутри сырных зерен обнаружено 4 основных элемента: 1) белковая основа, в которую вкраплены другие элементы; 2) микрозерна (в основном жировые и белково-липоидные в-ва) в диам. 2—8 μ; 3) крупные жировые капли в диам. 10—50 μ; 4) соли кальция в виде темно-синих воронок, диам. < 50 μ. В сырных зернах иногда встречаются окрашенные и неокрашенные игольчатые и ветвистые кристаллы, а также очаги мелкой зернистости, природа которых еще не выяснена. Л. К.

8622. Производство мягкого сыра. Мокко (Soft cheese manufacture. Mocquot G.), J. Soc. Dairy Technol., 1955, 8, № 1, 17—26 (англ.)

Приведены основные характеристики мягких сыров (Pont l'Eveque, Camembert, Livarot,) и описаны технология, оборудование и помещения, требуемые для их произ-ва. Созревание сыров происходит под влиянием плесеней и бактерий с поверхности в глубь сыра. Действие этих микроорганизмов добавляется к воздействию сычуга и молочнокислых бактерий. Благодаря небольшому размеру и относительно большой их поверхности, эти сыры могут созревать только в помещениях с тщательно контролируемой т-рой и влажностью, чтобы предохранить сыры от высыхания и от чрезмерного образования слизи на их поверхности. Вкус и внешний вид сыров, в основном, зависит от вида плесени или бактерий и от бактериологич. качества молока в момент сычужного свертывания. Вследствие небольших размеров произ-во их требует затраты большого кол-ва ручного труда. Механизация различных операций в приготовлении сгустка может улучшить и облегчить эти работы, но в течение самого процесса созревания имеются еще работы, которые выполняются вручную. Л. К.

8623. Опыты по технике изготовления гларнер-альпийского сыра (крестьянского сыра). Шмид, Цолликофер (Fabrikationstechnische Versuche bei der Herstellung des Glarner-Alpkäses (Landkäse). Schmid A., Zollikofer E.), Schweiz. Milchzeitung, 1954, **80**, № 104, Wiss. Beilage, № 21, 167—168 (нем.)

Проблемы альпийского сыроделия предположено разрешить прямым перенесением применения бактериальных культур из предприятий долинного сыроделия. А. Т.

8624. Изменение схемы производства плавленого сыра. Бородай И. Молоч. пром-сть, 1955, № 2, 15-16

Применение непрерывной подачи р-ра динатрийфосфата в приемник волчка увеличивает производительность его на 25—30% и исключает из технологич. схемы смеситель. Н. Б.

8625. Производство болгарской брынзы. Жеромский (Produkcja bulgarskiej bryndzy. Żeromski Zygmunt), Przegl. mleczarski, 1954, **2**, № 12, 19—21 (польск.)

Указаны состав и свойства болгарской брынзы, охарактеризовано сырье, идущее на ее выработку, описаны применяемое оборудование и технологич. процесс изготовления. Л. Ш.

8626. Применение колориметрических методов для анализа вспомогательных материалов и сырья в производстве плавленого сыра. Озимов, Б. В., Алямовский И. Г., Биндлер Л. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, **7**, 42—47

В колориметрич. методе определения мышьяка сулема заменена нитратом ртути. Действие нитрата ртути аналогично действию сулемы, но первый более доступен. Определение ведут по невыцветающей шкале. Точность определения от 0,004 до 0,0001%. Для определения железа в фольге использована общеизвестная р-ция получения ферроцианида железа. Наличие алюминия не служит препятствием для определения. Определение меди в плавленых и натуральных сырах основано на образовании аммиаката меди. Анализ проводят методом колориметрич. титрования. Метод дает возможность открыть 0,2 *мг* меди в 50 *мл* раствора. А. Т.

8627. Действие очищающих и дезинфицирующих средств на материал оборудования пищевой промышленности. Эммер (Účinek čisticích a desinfekčních prostředků na materiál zařízení potravinářského průmyslu. Emmer Vladimír), Prumysl potravin, 1954, **5**, №11, 501—503 (чеш.)

Описаны результаты лабор. проверки действия большого числа очищающих и дезинфицирующих в-в на различный материал оборудования пищевой пром-сти. Отмечены преимущества и недостатки их. Приведены требования, предъявляемые пищевой пром-стью к очищ. и дезинфицирующим в-вам. Е. Ш.

8628. Хранение яиц в известковой воде. Вотава (Konservace vajec ve vápenné vodě. Votava Zd.), Prumysl potravin, 1954, **5**, № 5, 224—227 (чеш.)

Описаны приготовление консервирующего раствора, способ и контроль хранения яиц в известковой воде. Е. Ш.

8629 К. Пищевая химия. Ивахаса (食物化學· 岩狹英三郎.(共立全集). 共立), Серия Кёрицу, Керицу, 1953, 246 стр., 300 иен (япон.)

8630 К. Технологические свойства сортов проса, гречихи, риса, ячменя и сорго. Козьмина Е. П. М., Заготиздат, 1955, 144 стр. с илл., 5 р. 10 к.

8631 К. Руководство к практическим занятиям по молочному делу. Карсницкая М. С., Кугенев П. В., 2-е переработ. изд., М., Сельхозгиз, 1955, 288 стр. с илл., 4 р. 55 к.

8632 Д. Усовершенствование способа получения сухого белка из мяса морских млекопитающих. Николаева Н. Е. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. техн. ин-т рыб. пром-сти и х-ва, М., 1955

8633 П. Метод приготовления сухой и жидкой приправы к салату. Хейни (Method of making a dry and wet salad dressing. Haney Earl P.). Пат. США 2704258, 15.03.55

Первоначально готовятся: 1) сухая смесь из порошкообразных декстрина и сухого молока в соотношении ~1 : 4 и равного декстрину кол-ва вместе взятых сахара, соли и других приправ; 2) смесь теплой воды и уксуса в отношении ⩾ 5 : 1. Сухая смесь прибавляется к воде и уксусу при взбивании до тех пор, пока не будет получена желаемая консистенция приготовляемой приправы. Н. Б.

8634 П. Соевые пищевые концентраты и метод приготовления их. Келер (Soya bean food concentrate and method of preparation. Kaehler Arnold A.). Канад. пат. 489527, 13.01.53

Патентуется пищевой концентрат с большим содержанием белков и витаминов, состоящий из однородной смеси дробленых соевых бобов и алейронового слоя пшеницы с частицами одинакового уд. веса и размера, с содержанием алейронового слоя ⩾ 50%. Алейроновый слой должен быть в значительной степени отделен от крахмала. Продукт после добавления влаги не имеет свойственного соевым бобам нежелательного вкуса. В. Д.

8635 П. Процесс обжарки кофе. Ленз, Коэн (Process of roasting coffee. Lenz William J., Cohen Herman). Канад. пат. 506023, 21.09.54

Метод обработки кофе при обжарке, включающий обжарку бобов кофе в закрытой камере, охлаждение их жидкостью в закрытой камере, удаление паров из камеры, конденсацию конденсируемых составных частей пара для получения производных аромата кофе, удаление неконденсируемых паров, введение полученных производных аромата кофе обратно в закрытую камеру с тем, чтобы они были поглощены горячими бобами. М. А.

8636 П. Консервирование слабокислотных плодов. (Canning of non-acid fruit) [Caribbee Products Ltd]. Англ. пат. 717335, 27.10.54 [Food Manufacture, 1954, **29**, № 12, 505 (англ.)]

Способ консервирования слабокислотных плодов, в частности бананов, заключающийся в обработке подготовленных к консервированию плодов р-ром к-ты (лимонной, яблочной, молочной и др., разрешенных законом для применения в пищевых продуктах) путем погружения их на сроки от 1 мин. в р-р с pH 1,4 до 10 мин. при pH р-ра 5.0; оптимум 3—6 мин. при pH р-ра 2,4—2,6. Вместо водн. р-ра к-ты можно применять натуральные соки кислых плодов (лимоны, грейпфруты, плоды лайм), кислотность которых соответствует вышеприведенным значениям pH; соки эти, помимо стерилизующего действия, улучшают вкус слабокислотных плодов. После обработки к-той и удаления ее излишка, плоды укладывают в банки, закатывают и стерилизуют при т-ре ниже 100°. М. Р.

8637 П. Прибор для обеспложивания фруктовых соков и других жидкостей. Яновский, Польман (Einrichtung zur Entkeimung von Süßmost und anderen Flüssigkeiten. Janovsky Wil-

helm, Pohlmann Raimer) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ГФР 878462, 1.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 7, 1617 (нем.)]

Запатентован прибор для обеспложивания фруктовых соков и других жидкостей звуковыми или ультразвуковыми волнами. Источником колебаний служит лезвие, на которое из сопла форсунки или иным способом нагнетается струя жидкости, предпочтительно жидкости, подлежащей стерилизации. Л. Ш.

8638 П. Обработка и сушка стручков ванили (Procédé de traitement et de déshydratation de gousses de vanille). Франц. пат. 1031447, 23.06.53 [Chemie et industrie, 1953, **70**, № 5, 941 (франц.)]

Патентуется способ обработки стручков ванили. Стручки измельчают до пюреобразного состояния, нагревают в присутствии воздуха, высушивают, понижая влажность до 20%, измельчают. Т. С.

См. также: 7195, 7398, 7399, 8494 — 8496; 2012Бх, 2050Вх, 2051Бх, 2087Бх, 2131Бх, 2208Бх, 2250Бх, 2907Бх, 2912Бх, 2914Бх, 2938Бх, 2949Бх, 2955 — 2957Бх, 2983Бх, 2987Бх, 2992Бх, 2994—2998Бх

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

8639. Опыт советских исследователей по улучшению качества пергаментных кож. Бишофф (Do wiadczenia radzieckie nad poprawą jako ci skór pergaminowych na gońce. Bischoff Edgar), Przegl. skórzany, 1954, 9, № 10, 222—225 (польск.)

Описан опыт выработки пергаментных кож на кожевенных з-дах СССР «Красный дубитель» и «Им. Радищева»; приведены показатели процесса производства. К. З.

8640. Кожи «нако». (Skóry «nako». —), Przegl. skórzany, 1954, 9, № 8, 171—174 (польск.)

Кожи «нако»— новый вид обувной и галантерейной хромовой кожи, покрытой нитроцеллюлозным лаком и изготавливаемой из конских шкур. Дается технология произ-ва этого вида кож, рецептура р-ров. К. З.

8641. Новый метод определения количества соли в кожевенном сырье. Городецкая Р. В., Яковская М. В., Легкая пром-сть, 1955, № 6, 20

Разработана методика определения соли в шкуре при помощи рефрактометра «Рл». Прибор предварительно калибруется по NaCl тремя сериями р-ра чистого, абсолютно сухого NaCl с конц-ией 1—6%. Сырье измельчают, сжигают, извлекают соль горячей водой. Полученный р-р фильтруют в мерную колбу на 50 *мл* и после охлаждения разбавляют водой до метки. Фильтрат рефрактометрируют и по калибровочному графику находят процент соли в р-ре. Кол-во соли (в % к влажной навеске) определяют по ф-ле: $x = ab/c$, где a — % соли в р-ре; b — кол-во воды, добавленной к фильтрату, в $г$; c—навеска в $г$. Отклонение от аргентометрич. метода 0,3%. Р. К.

8642. Исследования в области обезволашивания. XVII. Улучшение способа получения шерсти овчины путем разрушения дермы водными растворами с продуванием воздуха через жидкость и добавкой соединений кальция. Крутер, Пресли (Fellmongering investigations. XVII. Improved water digestion of sheepskin pieces by aeration and the addition of calcium. Crewther W. G., Pressley T. A.), Austr. J. Appl. Sci., 1953, 4, № 2, 344 — 355 (англ.)

В лабораторных условиях изучались методы получения шерсти овчины путем разрушения дермы в водной среде. Были изучены следующие факторы: влияние аэробных и анаэробных условий на разрушение сваренных и несваренных шкур, введение в жидкость аэробных и анаэробных протеолитич. бактерий и их смесей, добавка азотистых и безазотистых питательных в-в. Наибольшее ускорение процесса достигается при продувании воздуха, особенно при содержании в р-ре не менее 0,01 н. $CaCl_2$. Введение в жидкость бактерий *Aerobacillus polymyxa* ускоряет процесс и улучшает качество шерсти. При некоторых штаммах качество шерсти было не ниже стриженой. В анаэробных условиях шерсть получается грязноватой. И. Э.

8643. Исследование распределения таннидов в коже растительного дубления. Банерджи, Саркер (Study on the tannin distribution in vegetable tanned leather. Banerjee M., Sarker S. K.), Tanner, 1954, 9, № 5, 19—21 (англ.)

Микроскопически и путем хим. анализа изучалось распределение таннидов по толщине кожи в трех слоях: лицевом, среднем и бахтармяном. Лицевой и бахтармяный слои окрашены темней, чем средний. Содержание водорастворимых в-в в среднем слое меньше, чем в наружных, а кол-во связанных таннидов больше. Повидимому, в наружных слоях сорбируется больше водорастворимых и красящих в-в, а в средний слой проходит р-р, обогащенный таннидами. И. Э.

8644. Усовершенствование способа барабанного крашения хромовых кож. Литвинов М. Р., Уманский А. А., Легкая пром-сть, 1955, № 7, 50—51

По предлагаемому способу хромовые кожи красятся при пониженной т-ре. Красители растворяют в горячей воде, разбавляют холодной водой, фильтруют и на ходу заливают в барабан, содержащий воду с т-рой 15—25°. Жидкостный коэфф. берется по единой методике. Продолжительность крашения 1 час. После этого жидкость сливают, не выгружая кож, и 10—15 мин. промывают кожи в проточной воде с т-рой 35—40°. Затем следует жировка по единой методике. Барабанное крашение при пониженной т-ре дает возможность красить кожи в различные цвета и оттенки (от светлых до черного), обеспечивает более равномерное распределение красителя по коже, позволяет снизить расход покрывных красок на 10—15%. Р. К.

8645. Быстрый метод количественной оценки укрывистости казеиновых и нитроцеллюлозных покрывных красок. Цолен (Schnellprüfung und zahlenmäßige Bewertung der Deckkraft von Kasein- und Kollodiumdeckfarben. Zohlen O.), Leder, 1954, 5, № 8, 187 — 189 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Предлагается следующий метод определения укрывистости покрывных красок. На белый картон (6 × × 10 *см*) черной тушью наносят полоску шириной 0,5 *см* и помещают на него круглую стеклянную чашу с плоским дном и внутренним диам. 8 *см* (площадь чашки — 50,25 *см*²). При испытании казеиновых красок в чашку наливают 50 *мл* воды, при нитроцеллюлозных красках — 50 *мл* смеси органич. растворителей (напр., смеси 50 *мл* денатурированного спирта, 25 *мл* бутилацетата и 25 *мл* уксусноэтилового эфира). Для продуктов средней или высокой укрывистости готовят 1%-ную взвесь, при слабой укрывистости — 2%-ную взвесь краски в воде или указанной смеси растворителей. Приготовленную взвесь приливают из градуированной пипетки в чашку при помешивании до исчезновения видимости черной полоски. Укрывистость рассчитывается по ф-ле: 1000/x, где x — кол-во израсходованной 1%-ной взвеси в *мл*, помноженное на 2 (расход для покрытия 100 *см*²). И. Э.

8646. Исследование устранения кислотности флорицина. Кшивицкая (Badania nad odkwasza-

niem florycynu. Krzywicka Alicja), Przegl. skórzany, 1953, 8, № 12, Biul. inst. przem. skórzanego 14—16 (польск.)

На основании результатов советских исследований сообщается о способах уменьшения кислотности флорицина — полимеризованного касторового масла, применяемого для пропитки технич. кож. Приводится обзор технич. методов дегидратации касторового масла. И. Р.

8647. Прибор для испытания кожаных стелек. Кларк, Флахарти (An insole leather tester. Clarke I. D., Flaharty R. M.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1954, **49**, № 9, 624—629 (англ.)

Описывается прибор для испытания кожаных стелек, который позволяет производить изгибания с различной скоростью при заданном давлении. В пространстве, где закреплены испытуемые образцы, можно поддерживать постоянную т-ру и относительную влажность воздуха. Образцы кожи испытывались при давл. 1,4—2,8 *кг/см*^{2}, что, по расчетам автора, соответствует давлению на стельку человека весом 45—90 *кг*. Изменение нагрузки и скорости изгибания не оказало влияния на изменение прочности кожи. Прочность кожи несколько снижалась при повышении числа изгибаний. И. Э.

8648. Техническая кожа. Берене (Mechanical leather. Berens Alfred S.), Mach. Design, 1954, **26**, № 5, 140—143 (англ.)

Обзор свойств технич. кож, в том числе технич. кож, импрегнированных жидкими полимерами тиокола (Conpor) с последующей полимеризацией внутри кожи. И. Э.

8649. Подготовительные операции при крашении меха окислительными красителями. Голанд Н. И., Науч.-исслед. тр. Н.-и. ин-та меховой пром-сти, 1954, сб. 5, 60—71

Изучался процесс уморения при выделке меховых шкурок и его влияние на волос, кожевую ткань и на последующие процессы (протравление и крашение). Установлено, что основное назначение уморения состоит не в обезжиривании, а в нейтр-ции волоса и доведения его pH до нужной величины. При этой обработке не наблюдается повреждения или разрыхления кутикулы волоса. Щел. обработка меха имеет положительное значение при последующем протравлении железным купоросом и не нужна при протравлении хромпиком. При протравных ваннах с высокой концией хромпика и к-ты и при правильной дозировке аммиака в красильной ванне можно получать интенсивную окраску шкурок. При массовой обработке шкурок уморение может быть исключено, что упрощает технологич. процесс. И. Э.

8650. Способ обезжиривания овчин. Краснов К. А., Легкая пром-сть, 1955, № 5, 36—37

Предложена новая схема технологич. цикла выработки шубной овчины: мездрение, пикель, сушка, увлажнение, обезжиривание в экстракторе и дубление в вакуум-камере Рубнера в парах формальдегида в течение 1 часа. Овчины после формальдегидного дубления не требуют дополнительной сушки и отделки, их можно направлять непосредственно в крашение. Однако, формальдегидное дубление эффективно лишь при условии, что овчины хорошо предварительно обезжирены. Тюменским овчинно-шубным з-дом предложена рациональная конструкция обезжиривающего аппарата с дырчатым вращающимся экстрактором, заключенным в герметически закрывающийся кожух. Конструкция аппарата позволяет обеспечить непрерывную циркуляцию р-рителя и установить необходимый тепловой режим для процессов экстракции и продувки. Вследствие вращения экстрактора уменьшается расход р-рителя, ускоряется экстракция и сокращается длительность продувки. Р. К.

8651. Выделка меховых шкурок с применением солодовых ростков. Ковалевский Н. А., Легкая пром-сть, 1955, № 6, 13—15

Мягчение меховых шкурок каракулевой группы овсяной мукой заменяется мягчением солодовыми ростками с последующим пикелеванием уксусной к-той. Конц-ия солодовых ростков 60—100 *г/л*, т-ра 38—36°. Чтобы избежать нажорообразования, в мягчильную ванну добавляют 30 *г/л* поваренной соли. После проверки промягченности кол-во соли доводится до 60 *г/л* и добавляется уксусная к-та. Предложенный метод несколько сокращает длительность выделки и на 47% снижает стоимость материалов. Качество шкурок каракуля, прошедших мягчение — пикель, почти не отличается от качества шкурок, выделанных квашением. Р. К.

8652. Определение основности в хромовых концентратах и дубильных растворах. Ласек, Красовский (Oznaczanie zasadowości w brzeczkach i kąpielach garbujących chromowych. Lasek W., Krassowski B.), Przegl. skórzany, 1954, 9, № 3, Biul. Inst. przemys. skórzanego 2 — 4 (польск.)

Все известные методы определения основности в дубильных р-рах основаны на определении кислотности и Cr_2O_3 с последующим пересчетом на основность. Для определения кислотности рекомендован метод обратного титрования. К пробе при комнатной т-ре прибавляют избыток (по фенолфталеину) титрованного р-ра NaOH, затем несколько минут кипятят, а избыток р-ра NaOH оттитровывают р-ром к-ты (с фенолфталеином). Во время кипячения с избытком NaOH образуется некоторое кол-во NH_3, которое улавливается в ловушке с водой. Метод этот был проверен на многих р-рах и дал вполне удовлетворительные результаты. Он не пригоден для определения кислотности в р-рах, содержащих карбонатохромкомплексы и сульфатохромкомплексы. Э. Т.

8653. Хроматографическое фракционирование таннидов. Хиллис (Large scale chromatographic fractionation of tannin. Hillis W. E.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1953, **37**, № 12, 399—404 (англ.)

Раствор дубителя из акации был разделен на фракции путем экстрагирования этилацетатом в смеси с метиловым спиртом в разных соотношениях, а также смесями ацетона с водой различной конц-ии при помощи адсорбционной колонки из «магнезола» (синтетич. силиката магния). Полученные фракции исследованы при помощи хроматографии на бумаге с фенольным р-рителем. Кроме того, в каждой фракции определено содержание таннидов. П. Ф.

8654. Влияние различных параметров на процесс экстракции дубителей из древесины дуба. Жураковский, Вишневский (Wpływ różnych parametrów na proces ekstrakcji garbników z drewna dębowego. Żurakowski Mieczysław, Wiśniewski Wojciech), Przegl. skórzany, 1954, 9, № 10, Biul. Inst. przem. skorzanego, 17 — 20 (польск.)

Исследовано влияние на полноту водн. экстракции дубителей из древесины дуба следующих факторов: степени измельчения древесины (толщина стружки до 0,5 *мм*), т-ры экстракции (от 20 до 97°), времени экстракции (от 2 до 8 час.) и давления (до 3 *ат*). Были взяты образцы дуба *Quercus pedunculata* и *Quercus sessiliflora* возраста свыше 100 лет; исходная влажность древесины 10—20%. Найдены зависимости между выходом экстракта и каждым из изучавшихся факторов, на основании чего сделаны выводы об оптимальных условиях

XUM

ведения процесса в промышленных масштабах. Выводы проверены на лабор. установке (батарея экстракторов). К. З.

8655. Зависимость между результатами анализа дубильных веществ по методу взбалтывания и по методу фильтрации. Стеглик, Гойшова, Лачнакова (Závislost mezi výsledky rozboru třísliv získanými třepací a filtrační metodou. Stehlík A., Goišová M., Lačňáková B.), Kožařství, 1954, 4, № 6, 105—107 (чеш.)

На основе обширного эксперим. материала и теоретич. соображений предложены ф-лы пересчета результатов определения содержания атнинидов в дубильных в-вах по методу фильтрации (применяемому в Чехословакии) на аналитич. данные по методу взбалтывания (применяемому в СССР), и обратно. Л. П.

8656. Болгарские ресурсы дубильных материалов и экстрактов. Чолаков (Нашите дъбилни ресурси и екстракти. Чолаков Й.), Техника, 1954, 3, № 5, 22—24 (болг.)

Рассмотрен вопрос о ресурсах дубильного растительного сырья в Болгарии (дуб и другие) и намечены перспективы исследовательских работ в этой области, а также в области синтетич. дубителей. З. Б.

8657. Метод получения клея и шерсти из отходов сырых шкур овец и ягнят. Николчев, Марков, Пожарлиев (Метод за добиване на туткал и вълна от отпадъци от сурови овчи, шилешки и агнешки кожи. Николчев К., Марков Е., Пожарлиев Г.), Лека промишленост, 1954, 3, № 3, 21—22 (болг.).

Отходы сырых шкур экстрагируют 5%-ным р-ром H_2SO_4 при 23—26° 48 час., промывают, нейтрализуют до pH 6—7 и, снова промыв, трижды вываривают по обычному методу получения клея. Для получения шерсти остаток после 3-го вываривания заливают H_2SO_4 или HCl, выдерживают 2 часа при 95—100°, затем шерсть промывают чистой водой, нейтрализуют Na_2CO_3, снова промывают и высушивают. Выход клея составляет 17—18%, выход шерсти 20% от веса сухих отходов шкур. З. Б.

8658. О влиянии извести на водостойкость альбуминового клея. Внук (Z badań nad wpływem zawartości wapna na wodoodporność kleju albuminowego. Wnuk Marian), Sylwan, 1954, 98, № 4, 327—332 (польск.)

Изучалась водостойкость альбуминового клея и влияние добавок к клею $Ca(OH)_2$. Показано, что наибольшая водостойкость достигается при содержании в клее 6 вес.% $Ca(OH)_2$ (в пересчете на сухой вес альбумина); водостойкость клея без добавки извести меньше, чем при содержании ее 6%, но выше, чем при добавке $Ca(OH)_2$ в кол-ве большем и меньшем 6%. Приводится гипотеза, объясняющая установленные зависимости и роль извести в процессе действия воды на пленку клея, нанесенного на поверхность дерева. Описана методика определения водостойкости клея. К. З.

8659. Изучение структуры подошвенной искусственной кожи, изготовленной на основе кожевенного волокна. Колосова Г. И., Баданина А. И., Павлов С. А., Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та заменителей кожи, 1954, № 6, 28—38

С целью выяснения взаимосвязи и расположения компонентов в подошвенном картоне, пласткоже и других материалах на основе кожевенного волокна проводилось их микроскопич. исследование. Ввиду присутствия в этих материалах темноокрашенных компонентов (сажа и др.), изучение проводилось на специально приготовленных моделях, постепенно усложнявшихся путем приближения их к действующей рецептуре. Применялся биологич. микроскоп з-да «Прогресс». Для четкого выявления изображения отдельные элементы структуры избирательно окрашивались. Для окрашивания кожевенного волокна рекомендуются гематоксилин, сафранин, фуксин кислый, эозин, гематеин, метиленовый синий и др. Для окрашивания каучука применялся судан III. Приводится методика получения и окрашивания срезов. Для изучения взаимного расположения волокна и проклеивающего в-ва применялось разрушение или вымывание одного из компонентов. Ввиду невозможности удаления вулканизованного каучука без разрушения волокнистой структуры, был применен метод разрушения кожевенного волокна смесью H_2SO_4 с $K_2Cr_2O_7$ по разработанной методике. Срезы приготовлялись горизонтальные (параллельно плоскости пластины) и торцевые. Показано, что подошвенный картон и пласткожа представляют собой многослойные материалы, структура которых может рассматриваться как единая сетка, состоящая из каучука и волокна, причем каучук располагается на поверхности волокна и образует каркас. Судя по характеру поперечных и продольных срезов, слои в материалах, сформованных на вальцах, волнообразны, в картонах они более вытянуты. Толщина и протяженность слоев пласткожи обусловливаются различной скоростью движения их внутри пластины при пропуске через зазор между валками. Предполагается, что изменяя расположение слоев, а также волокон внутри слоя, можно получить искусств. кожу с более высокими эксплуатационными свойствами. М. А.

8660. Старение волокнистого кожзаменителя. Фенье (A rostműböröl öregedése. Fenyö László), Bör és cipötechn., 1954, 4, № 3, 78—81 (венг.)

Прогрев волокнистого кожзаменителя, проклеенного каучуковым связующим, при 85° в течение 24 час. не ухудшает физ.-мех. показателей этого материала. При хранении его в атмосферных условиях заметное ухудшение механич. прочности наблюдается лишь после 6—8 месяцев; через 12—14 месяцев прочность на разрыв уменьшается почти вдвое. Л. П.

8661 К. Материаловедение кожи. Лясек (Materiałoznawstwo skórzane. Lasek Wiktor, Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywczego, 1954, 231 s., 79 rys. 2 tabl., 11 zł.) (польск.)

8662 К. Красители для меха. Изд. 2-е. Якобсона А. М. М., Гизлегпром, 1955, 136 стр., 3 р. 30 к.

8663 П. Способ дубления кожи. Пфирман, Имменд ёрфер (Verfahren zum Gerben von Häuten. Pfirrmann Theodor Wilhelm, Immendörfer Eugen) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 891441, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2747 (нем.)]

В качестве дубящего средства применяют смесь или продукт конденсации, состоящий из продуктов окисления парафиновых, олефиновых или нафтеновых углеводородов, или жиров, или жирных к-т, с одной стороны, и растворимых в воде амино- или фенопластов, с другой; желательно с добавкой осаждающих белок средств. Пример: 100 ч. мочевины, 120 ч. параформальдегида, 2 ч. р-ра NH_3 (25%-ного) и 10 ч. триметилолпропана нагревают при перемешивании на водяной бане с обратным холодильником в 500 ч. метанола до получения прозрачного р-ра. Добавляют 300 ч. продукта окисления (уд. в. 1; кислотное число 60—80, число омыления 180—200) воздухом при 115° среднего масла (т. кип. 200—250°, И. Ч. 5—10), получаемого гидрированием окиси углерода. После 2—3 час. нагревания при перемешивании при 60—80° отгоняют образовавшуюся воду и метанол. В остаток добавляют 5—10% метанола и 5—10% резорцина или пирокатехина. Этой смесью дубят яловое голье и получают стой-

кую юфть с мягким грифом и высокой прочностью. И. Э.

8664 П. Электропроводная кожа. Китадзава (Electroconductive leather. Kitazawa Satoshi) [Nippon Leather Co.]. Япон. пат. 92, 9.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 2, 1044 (англ.)]

Кожу обрабатывают во вращающемся барабане суспензией сажи или порошка графита в мыльном р-ре. Углерод проникает в кожу и придает ей электропроводность. И. Э.

8665 П. Способ производства велюра (Verfahren zu Herstellung von Velourslеder) [Farbenfabriken Bayer], Швейц. пат. 291819, 1.10.53 [Chimia, 1954, 8, № 4, 103 (франц.)]

Поверхность кожи перед шлифованием обрабатывают водн. дисперсией смол. См. также РЖХим, 1955, 30697. И. Э.

8666 П. Способ получения и применения дубителя. Паке (Tanning agent and method of making and using same. Paquet Maxime). Пат. США 2689163, 14.09.54

Предложен дубитель, представляющий собой водн. суспензию нерастворимых в воде частиц силикагеля, имеющих размеры больше коллоидных. Эти частицы образуют водорастворимый комплекс с неорганич. циркониевой натриевой солью в соотношении 0,1—2 моля SiO_2 на каждый моль ZrO_2. Дубящий р-р содержит 10—70 *г/л* Zr-соли (считая на ZrO_2). П. Ф.

8667 П. Метод улучшения кислых синтанов. Имменде́рфер, Кшикалла (Verfahren zur Verbesserung von synthetischen sauren gerbstoffen. Immendörfer Eugen, Krzikala Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)]. Пат. ГФР 878203, 1.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, № 4, 2401 — 2402 (нем.)]

Дубящие свойства кислых дубителей, содержащих сульфо- или сульфохлоридные группы, улучшают обработкой их окисью алкилена или многоатомными спиртами. Напр., 1 моль сульфохлорида, получаемого сульфохлорированием смеси парафиновых углеводородов, перегоняющихся при 200—320°, обрабатывают для получения полигликолевого эфира продуктом конденсации гликоля (I) и окиси этилена (II) (соотношение молей I : II = 1 : 19). Мягченое голье онойка обрабатывают несколько часов 25% полученного дубителя с добавкой Na_2CO_3; дальнейшие операции проводят обычным способом; получают белую, мягкую, плотную кожу. Аналогичные дубители получают, применяя продукт конденсации, состоящий из 1 моля I и 60 молей II, или превращая продукт р-ции CH_2O с нафталинсульфокислотами в сульфохлорид и обрабатывая последний полигликолями. И. Э.

8668 П. Продукт конденсации производных меламина с альдегидами в качестве дубящего или отбеливающего средства. Терстон, Адамс (Aldehyde condensation products of melamine derivatives as tanning and/or bleaching agents. Thurston Jack T., Adams Pierrepont) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 501068, 30.03.54

Метод состоит в обработке хромовой кожи водн. р-ром водорас воримого, чувствительного к к-те продукта конденсации 1 моля сульфированного меламина, замещенного ароматич. углеводородами (напр., сульфофенилмеламина), с 1 — 5 молями формальдегида. Указанным продуктом можно обрабатывать также голье, которое затем дополнительно можно дубить растительными или синтетич. таннидами или минер. дубителями. И. Э.

8669 П. Дубящие или отбеливающие материалы из продуктов альдегидной конденсации производного гуанидина. Терстон (Aldehyde condensation products of guanides as tanning and/or bleaching agents. Thurston Jack T.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 498760, 29.12.53

Голье обрабатывают водн. р-ром чувствительного к к-те продукта конденсации 1—3 молей CH_2O с 1 молем соединения ф-лы: $OH—C=N—C(NH_2)=N—C(R)=N$ (R — алкил с 1—3 атомами С или арил с 6—8 атомами С). Обработанные кожи можно дополнительно продубить растительными, минер. или синтетич. дубителями. Упомянутый продукт конденсации можно также применять для отбеливания хромовых кож, причем для конденсации можно использовать ацетогуанид. И. Э.

8670 П. Метод приготовления и применения синтетического дубителя. Патнам, Клейбаккер (Synthetic tanning agents and methods of preparation and use. Putnam Robert C., Kleibacker Wilson M.) [United Shoe Machinery Corp.] Пат. США 2676870, 27.04.54

Дубитель получают в результате р-ции между многоатомным фенолом, алкилнитрилом и цианистым водородом в присутствии хлористого водорода. И. Э.

8671 П. Способ производства желатины. Сиффорд, Андерсон (Preparation of gelatin. Sifferd Robert H., Anderson Lindson P.) [Armour and Co.]. Канад. пат. 504253, 13.07.54

Для получения пищевой желатины коллагенсодержащий материал измельчается и пропускается в виде водн. шлама через зону, где он подвергается быстрому нагреванию; при этом поддерживается турбулентное движение шлама при помощи многочисленных струй пара. Материал равномерно нагревается, и коллаген превращается в желатину, причем желатина не гидролизуется. Получаемый материал непрерывно разделяется на твердую и жидкую фракцию, а затем из жидкой фракции выделяется желатина. Длительность нагревания может быть менее 1 мин. или 1—8 сек. Кратковременный нагрев может производиться под давлением при 100—160°. После образования желатины давление понижают до нормального и разделяют твердую и жидкую фазы. Э. И.

8672 П. Белки, измененные дивинилсульфоном. Шейне (Proteins modified with divinyl sulfone. Schoene Dwight L.) [Dominion Rubber Co.]. Канад. пат. 507965, 7.12.54

Способ получения измененных белков, имеющих повышенную устойчивость к нагреванию, воде и р-рителям, состоит в обработке их дивинилсульфоном в присутствии щел. катализатора. В частности, описаны способы получения измененных дивинилсульфоном белков сои, желатины, зеина, казеина, шерсти и шкуры животных. Е. К.

8673 П. Материал для подошв (Material für Schuhsohlen) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G]. Швейц. пат. 287571, 1.04.53 [Chimia, 1953, 7, № 10, 242 (франц.)]

Материал для подошв с уд. в. 0,3—0,8 на основе поливинилхлорида, содержащий 30—45% пластификатора, имеет в срезе 500—1200 пор на 1 *см*². Л. П.

См. также: 7020, 8720; 2007Бх, 2024Бх, 2026Бх, 2049Бх, 2092Бх, 2096Бх, 2104Бх, 2112Вх, 2116Бх, 2129Бх, 2130Бх, 2132Бх, 2137Бх

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

8674. Гамма-радиография. Пирш (Gama radiografija. Pirš Jože). Tehnika, 1955, **10**, № 2, 159—163 (серб.)

Автор дает перечень радиоактивных материалов применяющихся в настоящее время в пром-сти.

XUM

Rn, Co^{60}, Ta^{182}, Ir^{192}, Tu^{170} и применяющихся в спец. случаях Na^{24} и Au^{198}. В случае Rn и Ta^{182} свойства γ-лучей в большинстве своем подобны свойствам излучения радия. В статье разбираются свойства и измерение γ-излучения, а также техника радиографии. Приводится сравнение применения рентгенографии и радиографии; последняя дает возможность получать более детальные снимки, чем рентгенография. А. С.

8675. Применение полифосфатов для восстановления старых буровых скважин. Ларош (Polyphosphates et restauration des forages anciens. Larose Roger), Inds agric. et aliment., 1955, **72**, № 6, 415—416 (франц.)

Предложено применение полифосфатов для очистки буровых скважин артезианских колодцев от коррозионных отложений насосных сеток, от засорения илом, соляных отложений, органич. отложений и др. Американская фирма «Кальгон» выпускает препарат под названием «кальгон», состоящий из стекловидного фосфата (P_2O_5 60%) и 20% NaClO (для уничтожения бактерий). Приведены данные очистки некоторых буровых скважин артезианских колодцев Франции и Америки. Ю. М.

8676 П. Проведение химических реакций с помощью электрической дуги. Хауффе (Durchführung chemischer Reaktionen mittels eines Lichtbogens. Hauffe Friedrich) [C. Lorenz A.-G.]. Пат. ГФР 897837, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9358 (нем.)]

Для проведения хим. р-ций применяют ВЧ-дугу, горящую на одном электроде. Дуга отделена от электрода диэлектриком и свободно горит в пространстве. Н. П.

8677 П. Метод получения цепных ядерных реакций, сопровождающихся выделением атомной энергии. Хансен (Method of obtaining chain nuclear reactions releasing atomic energy. Hansen F.) [Magnasca Ltd]. Англ. пат. 706518, 31.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 9, ii 312].

Два тела A и B расположены относительно друг друга так, что, когда A (напр. порошок LiF) бомбардируется элементарными ядерными частицами (протонами, нейтронами, α-частицами), вырывание одного из ядер A сопровождается выделением одной (или более) частицы, способной производить выбивание ядер B; выбивание ядер B сопровождается образованием одной (или более) частицы, способной оказать уже упомянутое ядерное действие на A и так далее. Ю. Б.

8678 П. Приготовление катализаторов. Питтуэлл, Янг (Production of catalysts. Pittwell L. R., Young Richard J.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 701228, 23.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 4, 385 (англ.)]

Измельченный в порошок (размером 60—200 μ) или гранулированный (размером 1,6—25,4 *мм*) сплав Cu-Si, содержащий 50—87,5 вес.% (лучше 70—85%) Cu, обрабатывается 0,5—30%-ным р-ром NaOH со скоростью 30 *л/час* на 1 *л* сплава для удаления «свободного» Si, а затем нагревается перегретым паром при т-ре $> 200°$ (~300°) для превращения находящегося в сплаве Si в SiO_2. Катализатор предназначается для гидрирования углеводородов, альдегидов, кетонов, для восстановительного аминирования альдегидов и кетонов, дегидрирования спиртов и восстановления нитробензола в анилин. Ю. М.

8679 П. Катализатор для окисления и его приготовление. Камбон, Мак-Ким (Catalyseur d'oxydation et sa préparation. Gambon Adrien, McKim Francis L. W.) [National Research Council]. Франц. пат. 1058904, 19.03.54 [Chemie et industrie, 1954, **71**, № 5, 968 (франц.)]

Для приготовления катализатора погружают металлич. носитель с серебряной поверхностью в расплав одного или нескольких щел-зем. металлов, чтобы получить сплав серебра с этими металлами. Серебряный сплав затем активируют, удаляя из него часть щел.-зем. металлов. Ю. М.

8680 П. Способ получения сернистых катализаторов (Procédé de préparation de catalyseurs de sulfures) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1058230, 15.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 968 (франц.)]

Для получения катализаторов обрабатывают соответствующие металлич. окислы смесью H_2S и H_2 в соотношениях от 1 до 10 ч. H_2S — от 10 до 20 ч. H_2. Процесс ведут при 400—425°. Ю. М.

8681 П. Приготовление микросферического алюмосиликатного катализатора. Райленд (Preparation of spheroidal silica alumina catalyst. Ryland Lloyd B.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2688003, 31.08.54

Для приготовления микросферич. алюмосиликатного катализатора (К) микросферич. частицы гидратированного Na-силиката, имеющие отношение SiO_2/Na_2O 1,6—4,2 и содержание воды 8—19 вес.%, диспергируют в перемешиваемом холодном р-ре $AlCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3$ или $Al(NO_3)_3$. Конц-ия соли в р-ре должна быть не ниже 0,05 моляр. % при содержании Al^{+3} не ниже 125% от стехиометрич. кол-ва по отношению к Na^+ в К. Кол-во р-ра берут не ниже 10 *л* на 1 *кг* Na-силиката. Частицы Na-силиката оставляют в р-ре до завершения р-ции, затем образовавшиеся частицы К отделяют от р-ра, промывают, сушат и прокаливают. Ю. Г.

8682 П. Порошкообразный силикагель. Уэно (Powdered silicagel. Ueno Kazunari) [Ube Soda Industries Co.]. Япон. пат. 6276, 7.12. 53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13185 (англ.)]

Для получения порошкообразного силикагеля маточный раствор после отделения $NaHCO_3$ в аммиачно-содовом процессе (5 *л* с содержанием 77,86 *г/л* общего NH_3) сначала обрабатывают CO_2 со скоростью 3 *л/мин* и затем добавляют к нему отдельными порциями в течение 90 мин. 17 *л* р-ра силиката Na, содержащего Na_2O 60,5 *г/л* и SiO_2 192 *г/л*. Полученный гель SiO_2 центрифугированием отделяют от р-ра, промывают водой и просушивают при 180°. В результате получают 3,1 *кг* продукта с размерами частиц 0,2 μ. Без CO_2 выход порошкообразного силикагеля составляет только 2 *кг*. Н. С.

8683 П. Способ повышения восстановительных свойств производных силанов. Мюллер (Verstärkung der Reduktionskraft von Silanabkömmlingen. Müller Richard). Пат. ГДР 5896, 20.11.53

Некоторые производные силанов, напр. диоксидисилоксан, соединения, образующиеся при взаимодействии моно-, ди- или трихлорсилана с водой и др., восстанавливают некоторые в-ва с образованием кремневой к-ты и водорода. Восстановительные свойства указанных соединений кремния можно увеличить путем добавки к ним в-в, образующих с кремневой к-той комплексные или нерастворимые соединения. Так, при введении фторида натрия образуется комплексное соединение — фторосиликат натрия; при добавке фторида бария получается труднорастворимая комплексная соль — фторосиликат бария; при введении вольфрамата натрия и молибдатов образуются соответственно кремневольфрамат натрия и соли кремнемолибденовой к-ты. Смесь производных силанов с указанными в-вами восстанавливает соли некоторых металлов, напр. хлорную ртуть, хлорную медь и др., в окислы с меньшей валентностью металла или в свободные

металлы. Приведены 12 примеров осуществления способа. Н. С.

8684 П. Люминофор. Аоки (Fluorescent substance. Aoki Yonesaku) [Hidachi Manufg. Co.]. Япон. пат. 967, 25.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 13444 (англ.)]

Предлагается способ получения люминофора, состоящий в том, что смесь 820 *г* $CaHPO_4$ и 300 *г* $CaCO_3$ нагревают в течение 1 часа при 1100° для получения $Ca_3(PO_4)_2$ (I). Смесь из 930 *г* I и 150 *г* CdF_2 нагревают в течение 2 час. при 1100° для получения $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CdF_2$(II). Готовый люминофор получают из смеси 80 *г* II, 10 *г* Sb_2O_3 и 10 *г* $MnNH_4PO_4$, которую нагревают в течение 1 часа при 1100° в N_2 и быстро охлаждают. А. К.

8685 П. Люминесцирующее вещество на основе фосфата цинка и способ его производства. Фонда (Substance luminescente au phosphate de zinc et procédé pour la fabriquer. Fonda R.). [Cie Française Thomson-Houston]. Франц. пат. 1066208, 3.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 686 (франц.)]

$Zn_3(PO_4)_2$ осаждают с необходимым для образования ортофосфата кол-вом ZnO (или другого химически эквивалентного в-ва) и необходимым кол-вом соответствующего активирующего вещества. Полученный $Zn_3(PO_4)_2$ обжигают на воздухе при ~800°. Я. К.

8686 П. Люминесцирующий экран (Luminescerende skjerm) [N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken]. Норв. пат. 84666, 06.12.54

Люминесцирующий экран, излучение которого усиливается в электрич. поле, отличается тем, что: 1) промежутки между зернами люминесцирующего материала заполнены дибутилфталатом; 2) экран покрыт с одной или обеих сторон слоем металла; 3) люминесцирующий материал одновременно является фосфоресцирующим. Преимущество такого экрана состоит в том, что при ослаблении люминесценции она может быть усилена наложением электрич. поля. Для возбуждения излучения напряженность поля должна быть порядка 10—50 *кв/см* (при толщине слоя ~0,1 *мм* напряжение должно быть 100—500 *в*). К. Г.

8687 П. Способ изготовления люминесцентного экрана (Fremgangsmåde til fremstilling af en luminescerende skaerm) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Дат. пат. 78465, 22.11.54

Способ изготовления люминесцирующего экрана катодной трубки, при котором между отражающим и люминесцентным слоями наносят промежуточный слой, удаляемый нагреванием. Даны различные варианты нанесения слоя: 1) на 1-й промежуточный слой наносят 2-й промежуточный слой, состоящий из одного или нескольких окислов металлов, после чего нагреванием удаляют 1-й промежуточный слой и затем на 2-й промежуточный слой наносят отражающий слой; 2) 2-й промежуточный слой получают нанесением металлич. слоя на 1-й промежуточный слой и с одновременным нагреванием в окислительных условиях удаляют 1-й промежуточный и окисляют 2-й промежуточный слой; 3) оба металлич. слоя: 2-й промежуточный и отражающий изготовляют из одного и того же элемента. Толщина 2-го промежуточного слоя должна быть менее $^1/_4$ толщины отражающего слоя, т. е. менее 0,09 μ. 2-й промежуточный слой может состоять из Al_2O_3, B_2O_3, или SiO_2. Преимущество описанного способа состоит в том, что люминесцентный слой изолирован от отражающего, вызывающего потемнение люминесцентного слоя, и отражающий слой наносят не на зернистую поверхность люминесцентного слоя, а на гладкую поверхность промежуточного слоя. К. Г.

8688 П. Способ изготовления галогенфосфатов (Verfahren zur Herstellung von Halophosphaten) [Auergesellschaft, A.-G.]. Австр. пат. 179827, 11.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2746 (нем.)]

Для изготовления галогенфосфатов р-р солей Ca и Mn с добавкой активатора (Sb_2O_3) обрабатывают на холоду р-ром, содержащим $(NH_4)_3PO_4$ и NH_4F. Напр.: к р-ру 838 *г* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и 17,8 *г* $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 10 *л* H_2O добавляют 30 *г* порошка Sb_2O_3. Второй р-р из 314 *г* $(NH_4)_2HPO_4$, к которому прибавлен NH_4OH в кол-ве, достаточном для образования $(NH_4)_3PO_4$, и 28 *г* NH_4F в 2,5 *л* H_2O, приливают медленно по каплям при помешивании в течение 3 час. к первому р-ру для осаждения галогенфосфата. Осадок отсасывают без промывания, высушивают при ~100°С, размалывают и прокаливают при 1180°С. Полученный люминофор в разрядных трубках дает свечение белого цвета со слабым желтоватым оттенком (3500°К). Если кол-во $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ уменьшить на 12,5 *г*, а фосфата NH_4 на 308 *г*, с сохранением других условий, то получается люминофор, светящийся белым цветом, синеватого тона (4500° К). З. М.

8689 П. Фосфоресцирующий состав фосфата цинка и олова. Шаффер, Дейвис (Composé phosphorescent de phosphate de zinc et d'étain. Shaffer Francis N., Davis Alden B.) [Sylvania Electric Products, Inc.]. Франц. пат. 1053418, 2.02.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 944 (франц.)]

Для получения фосфоресцирующего состава $Zn_3(PO_4)_2$ активируется Sn и Mn, причем часть Sn должна находиться в составе в виде станнита. Ю. М.

8690 П. Фосфоресцирующий состав из фосфата бария, активированного оловом. Батлер (Composé phosphorescent de phosphate de baryum activé par l'étain. Butler Keith H.) [Sylvania Electric Products, Inc.]. Франц. пат. 1053419, 2.02.54 [Chemie et industrie, 1954, **71**, № 5, 944 (франц.)]

Для получения фосфоресцирующего состава $Ba_3(PO_4)_2$ активируется Sn, часть которого находится в составе в виде станнита. Ю. М.

8691 П. Способ получения составов для экранов, интенсивно светящихся от рентгеновских лучей (Procédé de préparation de substances luminescentes convenant aux écrans renforçateurs de rayons X) [Auergesellschaft, A.-G.]. Франц. пат. 1050733, 11.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 662 (нем.)]

Светящиеся составы, дающие при действии рентгеновских лучей усиленное (по яркости и контрастности) изображение облученного предмета, получают при многочасовом нагревании при 900° смеси $PbSO_4$, $BaSO_4$ и сульфата щел. металла. Соотношение кол-в $PbSO_4$: : $BaSO_4$ составляет от 1 : 1 до 1 : 20 (предпочтительно от 1 : 4 до 1 : 7), а кол-во сульфата щел. металла ~60% всей смеси. Напр. смешивают 430 *г* Na_2SO_4, 120 *г* $PbSO_4$ и 600 *г* $BaSO_4$, нагревают смесь в тигле 3 часа при 900—950°. Охлажденный плав растворяют в холодной воде, отфильтровывают образовавшиеся смешанные кристаллы, промывают их и сушат. Рентгеновское изображение на ~170% ярче, чем с экраном из вольфрамата Ca. Г. Р.

8692 П. Разрядная трубка с фотоэлектрическим катодом. Хартман (Entladungsröhre mit photoelektrischer Kathode. Hartmann Werner) [Fernseh G. m. b. H.]. Пат. ГФР 891305, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 31, 7026 (нем.)]

Предложен фотоэлектрич. катод для разрядных трубок, представляющий собой металлич. подкладку с тонким слоем хорошо проводящего полупроводника и на нем тонкораспыленный слой изолятора, на который наносится (испарением) в-во, содержащее отдельные фотоэлектрич. зерна, обычно Ag. В качестве полупроводника служит «аквадаг» SiC или CuO, в качестве изолирующего слоя — насыщенный кислородом восстановительный полупроводник, напр., окислы Al,

Ti, Mg или Si, или бедный кислородом окислительный полупроводник, напр., Cu_2O. Э. К.

8693 П. Геттер (Getter material) [Soc. An pour les Applications de l'Electricité et des Gaz Rares-Etablissements Claude-Paz et Silva]. Австрал. пат. 162091, 7.04.55

Патентуется материал, поглощающий газы, для электрич. приборов. Материал состоит из металлов Ta или Zr и имеет проницаемое для газов прочное покрытие из в-ва, препятствующего эмиссии. В. Ш.

8694 П. Способ плавки сернистых минералов (Procédé de fusion de minerais sulfurés) [Boliden^s Gruvaktiebolag]. Франц. пат. 1039680, 8.10.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 1, 104 (франц.)]

Печь имеет две зоны. В первой зоне расплавляют сернистый минерал, дающий богатый штейн, во вторую зону загружают шихту с меньшим содержанием получаемого металла. Первая зона расположена дальше от шлаковой летки, чем вторая. Штейн и шлак направляют противотоком через печь к соответствующим леткам, которые расположены в разных концах на довольно значительном расстоянии. Шлак первой зоны направляют к шлаковой летке через вторую зону, где он находится в контакте со штейном второй зоны. Штейн первой зоны направляют непосредственно к летке, при этом он почти не попадает во вторую зону. А. С.

8695 П. Очистка газов (Purification of gases) [The Commonwealth Industrial Gases Ltd]. Австрал. пат. 162179, 7.04.55

Патентуется способ удаления примесей O_2 или H_2 из смеси их с инертным газом посредством добавления в последний H_2 или O_2 в кол-вах, близких к стехиометрич., для образования воды. Могут быть очищены этим методом: N_2, Ar_2, Kr_2, He_2, Ne_2 и смеси этих газов. П. П.

8696 П. Усовершенствованная очистка газа или смеси газов. Уэбстер (Perfectionnements à la purification de gaz ou de mélanges de gaz. Webster Thomas J.) [The British Oxygen Co. Ltd.]. Франц. пат. 1073174, 20.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 949 (франц.)]

Чтобы очистить газ или смесь газов от O_2 или H_2, к этому газу прибавляют H_2 или O_2 в стехиометрич. отношениях для получения H_2O. Конверсию полученной смеси в H_2O проводят двумя стадиями. Первая стадия протекает в горелке или над катализатором, вторая — над тем же катализатором. В первой стадии происходит неполная очистка от примеси H_2 или O_2, поэтому после первой стадии автоматически определяют кол-во примеси и добавляют требующееся дополнительное кол-во H_2 или O_2 для полной конверсии примеси в H_2O, которая происходит во второй стадии процесса. Ю. М.

8697 П. Покрытие металлов. Клейтон (Metal plating. Clayton Erith T.) [Peen Plate, Inc.] Пат. США 2689808, 21.09.54

Покрываемые детали перемешивают с металлич. порошком (П), вводимым в кол-ве, составляющем менее 30% от веса деталей. П находится в виде суспензии в водн. р-ре. Вес П в 4—20 раз превышает вес р-ра, содержащего 0,1—2% органич. пленкообразующего в-ва. Нанесение покрытия (ПК) осуществляют под высоким давлением при перемешивании. В результате отложения ПК содержание взвешенных частиц в суспензии понижается менее чем на 20%. Образуется плотное беспористое ПК. Е. З.

8698 П. Упрочнение порошков металлических окислов путем применения газообразного хлористого водорода. Рейтлингер (Hydrogen chloride gas hardening of metal oxide powder. Reitlinger Otto). Пат. США 2660569, 24.11.53

Предложен метод получения пористых гранулированных окислов металлов, отличающийся тем, что через колонки, содержащие порошкообразные окислы Ti, Va, Cr, Mn, Fe, Cu, медленно пропускается смесь газов HCl и O_2 при т-ре 300—700°. В результате такой обработки отдельные частицы порошков окислов превращаются в пористую массу без применения какого-либо спец. связующего в-ва. Пористая масса подвергается в дальнейшем измельчению до получения необходимой величины зернения. Э. С.

8699 П. Способ выделения сжатого газа из жидкости, находящейся под давлением. Гросс (Verfahren zur Gewinnung komprimierter Gase aus unter Druck stehenden Flüssigkeiten. Gross Walter). Пат. ГДР 5149, 7.07.54

Патентуется способ выделения сжатого газа из находящейся под давлением жидкости, содержащей растворенный газ, путем добавления другой жидкости, которая может с ней частично или полностью смешиваться или взаиморастворяться. Полученная смесь или р-р должны обладать по отношению к выделяемому газу растворяющей способностью, меньшей, чем величина, определяемая из соотношения растворяющих способностей и кол-ва смешиваемых жидкостей. Способ особенно рекомендуется для тех случаев, когда необходимо получить сжатый газ, не загрязненный примесями, так как при данном способе выделяемый газ имеет то же давление, что и исходная жидкость, и не требует дополнительного сжатия и последующей очистки от загрязнений в компрессоре. Недостатком способа является то, что происходит неполное выделение газа, некоторая его часть остается в р-ре. Поэтому способ рекомендуется для тех случаев, когда оставшийся р-р также может быть использован без дополнительной обработки. Приводится пример выделения газовой смеси H_2, N_2, CH_4 и Ar_2 добавлением воды к жидкому NH_3 с получением аммиачной воды. В. И.

8700 П. Способ и аппарат для регенерации неорганических компонент отбросных щелоков. Нильсон (Menetelmä ja laite jätelipeiden eräorgaanisten aineosien talteenottamista varten. Nilsson Nils Enok). Фин. пат. 26841, 10.02.54

Предложен способ регенерации неорганич. составных частей отбросных щелоков (Щ), содержащих органич. в-ва, путем сжигания распыленных Щ в топочном пространстве. Процесс сжигания отличается тем, что в центральную часть факела, образованного распылением Щ, в которой частицы Щ имеют наименьшую величину, вводят воздух, при этом происходит горение в центральной части факела. Грубые частицы периферич. части факела Щ, окружающие факел пламени горения тонких частиц, подсушиваются пламенем и, сорбировав золу, образованную сжиганием тонких частиц, опускаются на дно топки, куда подается воздух для их дожигания. К. Г.

8701 П. Метод поддержания активности растворов для химической обработки алюминия и его сплавов. Пранс, Рейндль (Procédé pour le maintien de l'efficacité de solutions de traitement des surfaces d'aluminium ou de ses alliages. Prance Stanley R., Reindl Harold J.), Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11293 (нем.)

От р-ра, состоящего из $(NH_4)HF_2$, HNO_3, CrO_3 и этиленгликоля, служащего для обработки алюминия и его сплавов, отбирается небольшая часть и заменяется свежим р-ром через промежутки времени, определяемые кол-вом пропущенных деталей. Активность р-ра, таким образом, поддерживается в течение длительного времени. А. М.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

8702. К вопросу о влиянии pH на процесс коррозии металлов. Антропов Л. И., Ж. физ. химии, 1953, 27, № 11, 1631—1635

Выведена теоретическая зависимость стационарных потенциалов и скоростей коррозии от pH р-ра. Установлено, что характер связи между стационарным потенциалом, скоростью коррозии и pH может быть различным в зависимости от природы замедленной стадии при катодном выделении водорода. Для рекомбинационной теории замедленной стадии выделения водорода получена зависимость: $\varepsilon_{ст} = \varepsilon^{\circ}_{ст} - [b_0 b_a/(b_a + b_k)]\,pH = \varepsilon^{\circ}_{ст} - \vartheta_I pH$; $\lg j = \lg j^{\circ} - [b_0/(b_a+b_k)]\,pH = \lg j^{\circ} - \gamma_I pH$. Для теории замедленного разряда водородных ионов $\varepsilon_{ст} = \varepsilon^{\circ}_{ст} - [b_a b_k/(b_a + b_k)]\,pH = \varepsilon^{\circ}_{ст} - \vartheta_{II} pH$; $\lg j = \lg j_0 - [b_k/(b_a + b_k)]pH = \lg j_0 - \gamma_{II} pH$ $\varepsilon_{ст}$ — стационарный потенциал, j — плотность коррозионного тока, $\varepsilon^{\circ}_{ст}$ и $\lg j^{\circ}$ — значения стационарного потенциала и логарифма плотности тока при pH = 0, b_0, b_a и b_k — постоянные из ур-ний зависимости равновесного потенциала водородного электрода от pH (b_0) и зависимости поляризации анодного (b_a) и катодного (b_k) процессов от плотности тока. Индекс I и II указывает, что коэффициенты ϑ и γ относятся к разным теориям замедленной стадии катодного выделения водорода. Приведенные ур-ния могут быть использованы как для расчета скоростей коррозии и стационарных потенциалов по данным поляризационных измерений (если известна природа замедленной стадии при выделении водорода), так и для суждения о природе перенапряжения на данном металле на основании коррозионных измерений. Расчет коэффициентов ϑ_I, ϑ_{II}, γ_I, γ_{II} из теоретических ур-ний и сравнение их со значениями коэффициентов, полученных опытным путем различными авторами, показал удовлетворительную сходимость опытных и рассчитанных значений. Результаты расчетов показали, что для Zn (и, вероятно, Mg) опытная зависимость скорости коррозии от pH может быть истолкована лишь при допущении, что причиной перенапряжения является замедленное протекание разряда водородных ионов, а для Fe и Ni — замедленная рекомбинация водородных атомов. М. В.

8703. Коррозия при контакте разнородных металлов. Шоме (Corrosion at contacts between dissimilar metals. Shome S. C.), Eastern Metals Rev., 1955, 8, № 1, 118—120 (англ.)

Рассматриваются общие принципы коррозии двух разноименных металлов при их контакте и влияние на скорость коррозии перенапряжения водорода на катоде. Указывается, что контактная коррозия приобретает опасный характер, когда гальванич. пара из разнородных металлов имеет большую катодную поверхность и малую анодную. При конструировании необходимо всегда учитывать конкретные условия, в которых придется работать разнородным металлам. В паре цинк — сталь в обычных условиях цинк является анодом, а при 60° меняется полярность электродов. И. М.

8704. Определение электрохимических индикаторов степени микросегрегации в металлах. Пётровский (Oznaczanie elektrochemicznych wskaźników stopnia mikrosegregacji w metalach. Piotrowski Antoni), Arch. górn. i hutn., 1954, 2, № 3, 373—415 (польск.; резюме русс., англ.)

Исследовано явление осцилляции напряжения (ОН) «монометаллических» элементов, образующихся при погружении двух образцов одного металла в HNO_3. Условия, в которых подвергаются коррозии оба образца, одинаковы. Исходя из того, что ОН связана с хим. микросегрегацией (М) в металле, автор разработал метод автоматич. регистрации микротоков, который позволяет получить график зависимости напряжения i от времени коррозии t. Эти графики характерны для каждого металла и для разных металлов различны. Заметное снижение амплитуды импульсов ОН после длительного отжига указывает на тесную зависимость между импульсами из графике и величиной М. Колич. анализ графиков позволяет установить, что степень М в металле пропорциональна среднему значению амплитуды импульсов и кол-ву импульсов на графике; первую из этих величин определяют как отношение длины кривой к кол-ву импульсов, вторую подсчитывают непосредственно на графике. Для сравнительной колич. оценки величины М разных металлов выведена ф-ла электрохимич. индикатора степени общей М: $W = RkC_p/P\sqrt{l_p^2 - l_0^2 b}$, где R — сопротивление, через которое электроды соединяют в элемент (в условиях опыта $R = 10\,000$ *ом*), k—коэфф. чувствительности гальванометра ($2 \cdot 10^{-9}$ *а/мм*), c_p — коэфф. пересчета частичного тока при чувствительности измерения p на ток при полной чувствительности 1 : 1, p — чувствительность измерения, т. е. часть ответвленного тока из элемента на гальванометр, l_p — длина кривой из функции $i = f(t)$ в *мм*., полученная при измерении с чувствительностью p, l_0 — длина отрезка абсциссы в *мм*, определяющая продолжительность опыта. Определенные при помощи этой ф-лы значения W составляют (в *мв*) для сталей разных марок от 7,85 до 85,2, для сплавов Zn = Al 615—732, для меди и латуни 47,3—54,1. В. Л.

8705. Коррозия свинца в дистиллированной воде. Маркович (Beitrag zur Kenntnis der Bleikorrosion in destilliertem Wasser. Markovic Tihomil), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 3, 133—135 (нем.; резюме англ., франц.)

Обзор литературы по вопросам коррозии Pb в дистиллированной воде. Изложены результаты лабор. исследования поведения Pb (99,99% Pb) в чистой дистиллированной воде, в присутствии кислорода. Установлено влияние на интенсивность коррозии скорости диффузии кислорода и облагораживание потенциала с увеличением глубины погружения образца. Выявлены механизм образования и природа гидридов Pb, адсорбированных на Pb-электроде. А. М.

8706. Коррозионное поведение многослойных металлических покрытий. Романов В. В., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 5, 475—479

Показано, что при заполнении пор гальванич. покрытий Cu, Cu+Ni, Cu+Ni+Cr, последовательно нанесенными на сталь «Сталь-3», образуется частично или полностью заполяризованная многоэлектродная система, в которой стенки пор играют роль отдельных составляющих этой системы. В. Р.

8707. Результаты коррозионных испытаний магниеволитиевых сплавов в морской атмосфере. Фрост, Финк, Прей, Джексон (Results of some marine-atmosphere corrosion tests on magnesium-lithium alloys. Frost P. D., Fink F. W., Pray H. A., Jackson J. H.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 5, 215—218 (англ.)

Двойные сплавы системы Mg-Li, содержащие ~11 вес.% Li, однофазны и обладают объемноцентрированной куб. решеткой. Их коррозионная стойкость в 3% р-ре NaCl высокая. Коррозионные испытания трех Mg-сплавов высокой прочности (8,8% Li, 7% Al и 1% Sn; 8,8% Li, 7% Al, 0,05% Sn и 1% Mn; 8,7% Li, 5% Al и 8% Zn) в течение 32 месяцев в морской атмосфере показали, что последний сплав по своей коррозионной стойкости лишь немного уступает Mg-сплаву AZ31A состава (в %): Al3, Zn1, Mn 0,3. Коррозионная стойкость двух других сплавов значительно ниже. И. Л.

8708. Химическая стойкость меди. Майер (Le comportement chimique du cuivre. Mayer A.), Revêtement et protect., 1954, № 36—37 (франц.)

Обзор по коррозии Cu в атмосферных и различных агрессивных средах (таблица из 87 названий). Т. Ш.

8709. Влияние алюминия и марганца на стойкость некоторых медных сплавов против атмосферной коррозии. Чаттерджи (Effect of aluminium and manganese on the resistance against atmospheric corrosion of some copper alloys. Chatterjee G. P.), Trans. Indian Inst. Metals, 1953, **7**, 211—222 (англ.)

Изучение влияния присадки Mn (2%) и Al (1,8%) на коррозию латуни (40% Zn) и медного сплава с 25% Mg на воздухе с различной относительной влажностью (0; 60 и 100%) при комнатной т-ре показало, что коррозия сплава Cu-Zn следует параболич. ур-нию для процесса роста пленки. Коррозия сплавов Cu-Zn-Al и Cu-Zn-Mn идет по логарифмич. ур-нию. Присадки Al и Mn приводят к уменьшению скорости коррозии. Ур-ние, по которому идет коррозия сплава Cu-Mg, является комбинированным из логарифмич. и параболич. Приводятся физ. обоснования этого комбинированного ур-ния, с учетом некоторых явлений. Коррозия сплавов Cu-Mg-Mn и Cu-Mg-Al соответствует логарифмич. закону роста пленки. И. Л.

8710. Окалиностойкость металла. Кубиччотти (Scaling characteristics make or break a high temperature metal. Cubicciotti D. D.), Iron Age, 1953, **171**, № 21, 144—146 (англ.)

Указывается, что из трех обычно встречающихся типов кривых зависимости процесса окисления металла от времени (прямая линия, парабола и логарифмич. кривая) оксидная пленка обладает защитными свойствами в двух последних случаях. Логарифмич. зависимость наблюдается при образовании аморфной пленки и может быть объяснена, если предположить, что конц-ия диффундирующего элемента в окисном слое падает по степенной зависимости. Окисление Ge идет по закону $Q = Q_\infty(1 - e^{-kt})$, где Q — кол-во окисленного металла, Q_∞ и k — константы. Такой процесс объясняется образованием сначала GeO, которая затем превращается в непроницаемую двуокись GeO_2, причем часть GeO испаряется. В некоторых случаях (U, Th, Ca, Ce и Al) с повышением т-ры параболич. кривая переходит в прямую линию. И. Л.

8711. Окалина на никеле. Черский, Франик (Zgorzelina thenkowa na niklu. Czerski Lucjan, Franik Franciszek), Arch. górn. i hutn., 1955, **3**, № 1, 43—68 (польск.; резюме русс., англ., франц.)

Применяя метод инкрустирования «свидетеля» с целью правильного установления кинетики окисления Ni, авторы показали, что окалина состоит из двух почти равных частей: внутреннего слоя (ВС), образованного диффузией (Д) кислорода к Ni и наружного слоя (НС), образованного Д ионов Ni и электронов от металлич. стержня к наружной поверхности окалины. ВС мелкокристаллич. плотный серо-зеленоватого оттенка, соответствует по составу ф-ле $NiO_{1,028}$, его плотность 6,35 *г/см*³, содержание Ni 78,1%. НС состоит из крупных черно-серых кристаллов типа NaCl, развивающихся, однако, не по углам куба, а по граням; по составу соответствует ф-ле $NiO_{1,108}$, плотность его 6,67—6,73 *г/см*³, содержание Ni 76,8%. Пользуясь выведенными ранее ф-лами, авторы определили степень заполнения окислом ВС до его рекристаллизации, т. е. пористость ВС; она составляет 82%. Большое значение этой величины объясняет хорошее прилегание окалины к стержню. После рекристаллизации, т. е. при т-ре выше 1300°, пористость ВС несколько возрастает. С целью избежания значительной Д Pt («свидетеля») в Ni опыты начинались при 900° и только после окисления наружного слоя, нанесенного электролитич. Ni, продолжались при 1300°. В опытах, проводимых сразу при 1300°, «свидетель» растворялся в Ni еще до окисления наружного Ni покрытия и заметно ускорял процесс окисления в местах образования сплава Ni-Pt. При этом Д кислорода к стержню значительно возросла, а Д Ni к наружной поверхности окалины уменьшилась до 30%. Ускорение Д кислорода показывает, что и ВС, несмотря на свою пористость, составляет серьезную преграду на пути кислорода. В местах ускоренного окисления стержня объем образующегося ВС может быть больше суммы объемов окисленного и продиффундировавшего металлов; это вызывает в кристаллич. решетке местные напряжения сжатия и в окружающей среде соответствующие местные напряжения отрыва окалины от стержня, что облегчает доступ кислорода к стержню и восстановление нормального контакта окалины со стержнем. В. Л.

8712. Исследование защитных свойств термодиффузионных покрытий в условиях гидрогенизации жидких топлив. Шварц Г. Л., Дятлова В. Н., Сб. статей Всес.н.-и. и констр.ин-та хим. машиностр., М., 1954, № 17, 117—132

Исследование коррозионной стойкости термохромированной, алитированной и оцинкованной сталей Ст. 20 и Ст. 3 и трех малолегированных сталей, содержащих соответственно (в %): 1) Mn 0,94, Si 0,50; 2) Ni 0,44, Cr 2,74, W 0,79, Mo 0,77; 3) Cr 2,77, W 0,20, Mo 0,47, в условиях гидрогенизации жидких топлив при 400° и давл. 300 *atm* и при содержании H_2S в смеси газов 3,32—5,64 вес. % показало, что высокой коррозионной стойкостью обладали термохромированные стали. Скорость коррозии термоалитированных образцов составляла 1, 14 *г/м² час*, причем покрытие за время испытаний растрескалось. В случае насыщения Zn образовавшееся покрытие (П) также растрескалось. Испытания в полупроизводственных условиях подтвердили эти результаты. Опыты, проводившиеся при содержании в газовой смеси H_2S 2,36 и 1,54%, т-ре 465—485° и давл. 300 *atm* в течение 410 час., также показали высокие антикоррозионные свойства термохромированных сталей. При содержании H_2S 0,76%, т-ре 400°, давл. 300 *atm* и продолжительности испытаний 260—280 час. термооцинкованные образцы показали удовлетворительные результаты. Алитированные образцы растрескались. В результате насыщения Si образовалось неравномерное П, обладающее высокими защитными свойствами. Е. З.

8713. Морская вода, как промышленный охлаждающий агент. Часть 1. Условия эксплуатации. Брукс (Sea water as an industrial coolant. Part 1. Operating conditions. Brooks W. B.), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 10, 127—130 (англ.)

Указывается, что небольшие добавки легирующих элементов не оказывают влияния на скорость коррозии стали в морской воде (средняя величина ~0,13 *мм/час*); сталь с 3% Cr в 2 раза устойчивее обычной; дальнейшее увеличение содержания Cr приводит к язвенной коррозии. Отмечено существенное влияние на

скорость коррозии в анаэробных условиях сульфатовосстанавливающих бактерий, в связи с чем коррозионное действие синтетич. морской воды отличается от действия природной воды. Рассмотрено по единице различных металлов и сплавов в морской воде, процессы обрастания, влияние контакта разных металлов; при благоприятном соотношении поверхностей катода и анода высокая электропроводность морской воды снижает скорость коррозии, а при неблагоприятном соотношении — усиливает. А. М.

8714. О мерах контроля и предупреждения повреждений промышленных котлов в результате межкристаллитной коррозии. Каган Д. Я., Энергетик, 1955, № 3, 30—33

Рассмотрены основные причины межкристаллитной коррозии паровых котлов и способы ее предотвращения путем добавки в котловую воду $NaNO_3$. Описана конструкция прибора-индикатора для выявления агрессивности котловой воды в отношении межкристаллитной коррозии котельного металла и изложены основные правила установки и обслуживания этого прибора. Конц-ию $NaNO_3$ в котловой воде рекомендуется поддерживать в размере 40% от щелочности воды в пересчете на NaOH. А. М.

8715. Влияние сульфатов на увеличение степени развития коррозии в паровозных котлах. Постников Н. Ф. Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, 25, 157—163

Изучение влияния различного состава воды, применяемой для питания паровозных котлов, на скорость коррозии котельного металла позволило автору сделать вывод, что основной причиной агрессивности воды является повышенное содержание сульфатов, особенно, если последние преобладают над хлоридами. Перечислены основные направления и конкретные мероприятия, использованные в условиях Н-ской железной дороги для предотвращения коррозии паровозных котлов. А. М.

8716. Коррозия стали в циркулирующих растворах. Особый случай: неполадки в работе водоциркуляционной системы CO-конвертера азотного завода. Вильска (Teräksen korrosioilmiöistä virtaavissa nesteissä. Erikoistapaus: typpitehtaan CO-painekonvertion kiertovesijärjestelmän käyttöhäiriöt. Wilska Seppo), Suomen kem., 1954, **27**, № 1, A, 1—14 (фин.)

Теоретич. основы электрохим. коррозии: химизм, замедлители коррозии, влияние скорости циркуляции, эрозии, т-ры и давления на коррозионный процесс. М. Т.

8717. Исследование коррозии парогенерирующих труб прямоточных котлов. Дьенеш, Куровский (Kényszeráramlású egycsöves kazánok elgőzölögtető csövei korróziójának vizsgálata. Gyenesné Holló Maria, Kurovszky Istvan), Magyar energiagazd., 1954, **7**, № 11, 512—523 (венг.)

Изложены результаты изучения причин коррозии труб зоны испарения в прямоточных котлах высокого давления системы Зульцера. Коррозия труб (утонение до 1—2 *мм*, свищи) наблюдалась через 42 000—63 000 час. эксплуатации на внутренней поверхности их, преимущественно с огневой стороны. Указывается, что состав металла корродированных труб существенно не изменился и механич. свойства металла также сохранились. Продукты коррозии состоят из магнетита (Fe_3O_4). Авторы считают, что причиной коррозии является не состав воды, а повреждение оксидной пленки в результате колебаний т-ры, перегрева металла и деформации труб, вследствие изменений режима эксплуатации котлов. А. М.

8718. Предотвращение коррозии котельных труб. Хинст (Eleven ways to avoid boiler tube corrosion. Hinst H. F.), Heat., Piping and Air Condit., 1955, **27**, № 1, 166—169 (англ.)

Указаны основные причины разрушения внутренних и наружных поверхностей нагрева отопительных паровых котлов низкого давления (<1 *atm*) и перечислены способы предотвращения коррозии этих котлов. А. М.

8719. Коррозионностойкий припой.—(Une brasure non corrosive exécutable au fer a souder.—), Rev. aluminium, 1954, **31**, № 208, 96—97 (франц.; резюме англ., исп.)

Применение коррозионно-стойкого Cd-Zn-припоя (67% Cd, 33% Zn, т. пл. 280°) для пайки Al, Al-Mg-сплавов, соединения Al и Zn с помощью паяльника, нагреваемого пропаном, бензином, ацетиленом. Т. Ш.

8720. Коррозия в кожевенной промышленности. Хамфрис (Corrosion in the tannery. Humphreys F. E.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 6, 174—176 (англ.)

Рассматриваются условия воздействия на металлы коррозионных сред, применяемые при подготовке, известковании, дублении и отделке кож и даются рекомендации конструкционных материалов и защитных покрытий. Для наиболее коррозионноактивных сред рекомендуются 18/8 Cr-Ni-стали с Mo (Staybrite), монель-металл и инконель. В качестве защитных покрытий рекомендуются Pb-краски на льняном масле. В. Л.

8721. Условия, при которых железо не корродирует в природе. Хоровиц (Услови под којима се гвожђе не кородира у природи. Хоровица Александра), Гласник Хем. Друштва, 1954, **19**, № 5, 315—320 (серб.; резюме англ.)

Дается объяснение хим. стойкости некоторых железных изделий, обнаруженных при раскопках. При археологич. раскопках исключительно в местах болот, торфяников, бывших озер и на дне рек железные предметы были обнаружены некорродированными. Предполагается, что в этой среде нет кислорода, а углекислота при помощи энзим превращается в метан. А. С.

8722. Электролитическое снятие ржавчины. Кук, Прейзер, Милс (Electrolytic descaling. An electrical method of rust removal from tanker ship compartments. Cook F. E., Preiser H. S., Mills J. F.), J. Amer. Soc. Naval Engrs, 1954, **66**, № 4, 1005—1050 (англ.)

Обзор. Библ. 28 назв. И. М.

8723. Кислотное травление. Факкерт (Die Säurebeize — ein geschlossener Kreislauf? Fackert Walter), Stahl und Eisen, 1954, **74**, № 14, 888—894 (нем.)

Описан процесс травления Fe в H_2SO_4 и ее регенерация. Н. Б.

8724. Травление резьбовых деталей. Сворцов В. Н., Сазонова З. И. В сб.: Защита металлов от коррозии и образования накипи. М., Машгиз, 1953, № 24, 3—7

Предлагается метод травления стальных деталей с резьбой и малыми допусками в 5%-ном р-ре $H_2C_2O_4$ в течение 5—10 мин. при комнатной т-ре. Уменьшение диаметра резьбовых деталей при указанном режиме составляет соответственно 0,003 и 0,008 *мм*. Для травления медных и латунных резьбовых деталей рекомендуется следующий режим: травление в HCl (к-та); уд. в. (1,18) при 17—20° в течение 3—6 мин.; 3-кратная промывка в проточной холодной воде; пассивация в р-ре состава (в *г/л*): $K_2Cr_2O_7$ 65, H_2SO_4 1,6—1,7 при 17—20° в течение 4—6 мин. Размеры резьбы, несколько уменьшающиеся после травления, восстанавливаются после пассивации. Е. Д.

8725. Травление металлов NaH. Фишлок (Sodium hydride descaling. Fishlock D. J.), Prod. Finisching, 1955, 8, № 3, 59—62 (англ.)
Описан способ травления поверхности термически обработанных деталей из Ni, Cr, W, Mo, нержавеющей аустенитной стали, а также удаления формовочного песка с литья с помощью NaH. Н. О.

8726. Язвенная коррозия нержавеющих сталей. Солони (Pitting corrosion of stainless steels. Solony N.), Canad. Metals, 1953, 16, Sept., 50—51 (англ.)
Указывается, что если в травильном р-ре для удаления окалины со сталей марки 18-8 и 18-8 Ti соотношение между HNO_3 и HCl (к-та) лежит в пределах между 3 : 1 и 1 : 4, то на стали могут наблюдаться коррозионные разрушения язвенного характера. Травление рекомендуется производить в р-ре, содержащем 75 *мл* HNO_3 (34,5°Bé) и 450 *мл* HCl (к-та) (17°Bé) при 60—65°. Продолжительность травления 15—40 мин. И. Л.

8727. Предотвращение коррозии.—(The prevention of corrosion.—), Trans Inst. Marine Engrs, 1955, 67, № 4, 132—138 (англ.)
Обзор методов предотвращения коррозии стали в атмосфере, морской воде и в почве, в том числе применение легированных сталей, различных видов защитных покрытий, изменение коррозионной среды и рациональный выбор конструкции. А. Ш.

8728. Покрытия на магниевых сплавах. Олсбрук (The coating of magnesium alloys. Allsebrook W. E.), Corros. Technol., 1955, 2, № 4, 113—116 (англ.)
Описываются различные способы хим. и электрохим. обработки поверхности изделий из сплавов Mg и способы защиты от коррозии. П. Щ.

8729. Изотопная и хроматографическая техника применительно к технологии защитных покрытий. Хейбергер (Isotopic and chromatographic techniques applied to protective coatings technology. Heiberger Philip), Paint, Oil and Chem. Rev., 1954, 117, № 2, 14—17, 26—28, 32 (англ.)
См. РЖХим, 1955, 8001.

8730. Кадмирование или цинкование? Индермейер (Cadmium oder Zink? Niedermeyer Otto), Metalloberfläche, 1955, 9, № 3, B39—B40 (нем.)
Сравнение коррозионной стойкости гальванических Zn-, Cd- и Cu-Ni-покрытий. М. М.

8731. Защита от коррозии гальваническим цинкованием. Кёлер (Rostschutz durch elektrolytische Verzinkung. Köhler R.), Metallwaren-Ind und Galvanotechn., 1954, 45, № 2, 67—70 (нем.)
Описываются защитные свойства цинковых покрытий и их технология (обезжиривание, травление и цинкование). Приводится описание применяемых цинковых слоев обычной толщины и общеизвестная методика для определения пористости и непроницаемости покрытий. Н. Б.

8732. Непрерывное цинкование.—(La galvanisation en continu.—), Galvano, 1954, 23, № 205, 23—26 (франц.)
Описан способ непрерывного цинкования листовой стали в расплавленной ванне. Стальная лента в виде рулона помещается в спец. катушку и, сматываясь с нее, подается на обработку, после чего вновь свертывается в рулоны или режется на листы. Термич. обработка ленты ведется при т-ре, превышающей 723 или 900°, и состоит из предварительного подогрева ее в обычной атмосфере и последующего нагрева в печи в восстановительной атмосфере, состоящей из 3 ч. водорода и 1 ч. азота. При этом снимаются напряжения, вызванные холодной прокаткой лент, а также восстанавливается окисленная поверхность последних. По выходе из печи лента с т-рой 480—515° проходит через ванну с расплавленным Zn с т-рой 440—450°, которая поддерживается за счет тепла, отдаваемого проходящей лентой. Поверхность Zn не защищена флюсом, окисление ее предотвращается присадкой 0,15—0,20% Al, который вводится в ванну в виде эвтектического сплава Zn—Al состава (в %): Al 5—6 и Zn 94—95. По выходе из ванны лента пропускается через пару валков, обеспечивающих необходимую толщину и равномерность покрытия. Расход Zn на 1 $м^2$ двойной поверхности составляет 250—600 *г*. Я. М.

8733. Контроль процесса покрытия методом горячего погружения. Фрейжер (Controlled hot dip galvanizing. Frazier K. S.), Steel, 1954, 134, № 8, 102—103 (англ.)
Исследование влияния на свойства Zn покрытия длительности нахождения стальных изделий в расплавленном Zn показало, что формирование покрытия (Zn и сплав Zn-Fe) наиболее быстро идет в первые 3 мин.; в период от 3 до 5 мин. увеличения веса почти не происходит, в период от 5 до 9 мин. прирост толщины происходит, но покрытие становится хрупким, плохо сцепленным, с посторонними включениями. Приводятся данные, показывающие возрастание процентного содержания Zn-Fe в Zn-покрытии с увеличением длительности выдержки. Н. О.

8734. Дефекты на оцинкованной жести. Вистер, Хорстман (Fehlererscheinungen auf verzinkten Blechen. Wiester Hans-Joachim, Horstmann Dietrich), Metalloberfläche, 1954, 8, № 10, B145—B151 (нем.)
Рассматриваются причины появления дефектов при горячем цинковании стали. Перегрев Zn-расплава приводит к возникновению на отдельных участках поверхности жести пятен. Пристающие к поверхности жести твердые частицы Zn-дросса вызывают появление крупных кристалликов сплава Fe-Zn. Описываются дефекты, обусловленные остатками окислов Fe, сохранившихся после травления, и дефекты, связанные с обработкой давлением, состоянием поверхности и наличием неметаллич. включений в стали. Е. З.

8735. Химическое никелирование в больших цехах. Гутцейт, Ландон (A large-scale electroless nickel custom plating shop. Gutzeit G., Landon R. W.), Plating, 1954, 41, № 12, 1416—1421 (англ.)
Описаны установки конвейерного типа, применяемые в больших цехах хим. никелирования (восстановление гипофосфитом Na) и особенности процесса никелирования. Н. О.

8736. Фосфатные покрытия. Жансьё (Phosphate finishes. Gentieu Norman P.), Prod. Engng, 1955, 26, № 4, 190—194 (англ.)
Рассматриваются условия прочной адгезии краски, нанесенной на металлич. поверхность (МП) и существующие методы механич. и хим. подготовки поверхности (ПП) для окраски. Методы хим. ПП делятся на три группы: а) вызывающие хим. изменение МП; б) не вызывающие изменения МП; в) образующие на МП неметаллич. инертный слой. Дается краткое сравнение щел. очистки (ЩО) поверхности, очистки р-рителями и обезжиривание парами органич. р-рителя; доказывается преимущество ЩО. Более подробно излагается метод фосфатирования, заключающийся в обработке МП изделий р-рами, содержащими фосфаты железа, цинка, марганца и двух металлов — железа и цинка. Указывается зависимость выбора фосфатирующего р-ра от вида металла и назначения обрабатываемых изделий. Перечисляются свойства фосфатных покрытий в зависимости от состава фосфатирующего р-ра и метода ПП для фосфатирования, а также некоторые данные по термостойкости покрытия, образованного фосфатом цинка. Приводятся примеры промыш-

ленного применения фосфатов для покрытий и для смазок. См. также РЖХим, 1955, 17877, 17878. П. П.

8737. Пластмассы как антикоррозионные материалы. Ковач (Műanyagok a korrozió elleni védelemben. Kovács Lajos), Magyar techn., 1954, 9, № 4, 245—249 (венг.)

Обзор свойств и областей применения в качестве антикоррозионных материалов поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, полиизобутилена, полиэтилена, политетрафторэтилена, полиметилметакрилата, полиамидов, фенольных смол, каучуков, графита и других. Л. П.

8738. Огневое напыление на металлы защитных неметаллических слоев. Рейнингер (Flammspritzen nichtmetallischer Schutzschichten auf Metalloberflächen. Reininger Hans), Metalloberfläche, 1955, 9, № 1, A6—A9 (нем.)

Краткий обзор материалов, применяемых для напыления, способов разбрызгивания и областей применения получаемых защитных покрытий. Рассматриваются процессы нанесения полиакрилата, политетрафторэтилена, полихлорвинила, полиизобутилена, эбонита, смеси полиэтилена и полиизобутилена и других в-в. Приводятся данные по технологии напыления неметаллич. материалов для защиты от коррозии больших емкостей, трубопроводов, лопастей вентиляторов и гребных винтов. Е. З.

8739. Опыт замены цветных металлов в колонне для ректификации уксусной кислоты. Гуляев Б. Н., Чащин А. М., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 3, 19—20

Результаты испытаний тарельчатой колонны для ректификации CH_3COOH показали возможность замены корпуса установки, обычно изготовляемого из цветных металлов, стальным или чугунным, футерованными плитками из термостойкой керамики, и дали возможность рекомендовать изготовление деталей из древесных пластиков, асбовинила и фаолита, что удешевило и повысило коррозионную стойкость установки. Отмечена непригодность обычного стекла для изготовления деталей периодически действующих колонн и необходимость разработки и испытания деталей из термостойких стекол. Я. Л.

8740. Антикоррозионные фурановые замазки. Ноль я, Маркес (Cementos furanicos anticorrosivos. Nolla J. M., Márquez E.), Afinidad, 1955, 32, № 147—148, 25—46 (исп.)

Дан обзор применяемых в пром-сти защитных антикоррозионных цементов и замазок. Описаны способы получения и применения, состав и защитные свойства фурановых замазок. Дается таблица пригодности разных типов замазок для каждого отдельного вида хим. продуктов. Е. С.

8741. Защитное действие красок на металлы. Гей (The protective function of paint coatings on metals. Gay P. J.), Electroplat. and Metal Finish, 1955, 8, № 4, 153—156 (англ.)

8742. Краски, содержащие цинк. Эйнсбергеи (Zinkstofcompounds. Eijnsbergen J. F. H. van), Verfkroniek, 1954, 27, № 9, 237—239 (голл.; резюме англ.)

Обзор защитных свойств красок, содержащих Zn-пыль. Библ. 18 назв. М. М.

8743. Пассивация путем окрашивания. Хеберлинг (Passivierung durch Farbenanstrich. Heberling Hans), Metalloberfläche, 1954, 8, № 12, A188—A189 (нем.)

Рассматривается применение травящих грунтов, содержащих H_3PO_4, поливинилбутиральные смолы, антикоррозионные и нейтр. пигменты. Роль H_3PO_4 и Pb_3O_4 заключается в создании на поверхности металла окисного покрытия. Обсуждается механизм защитного действия лакокрасочных покрытий, пигментированных Fe- и Pb-суриками. Е. З.

8744. Защита металлов от коррозии. Варво (Protezione ai materiali metallici. Varvo Nicola), Rassegna chim., 1953, 5, № 6, 19—21 (итал.)

Рассматриваются главным образом способы защиты от коррозии различными лаками и красками. Большой интерес представляет спец. защитное средство. Как только на поверхности металла, соприкасающегося с этим покрытием, возникают мелкие очаги коррозии, дальнейший процесс коррозии приостанавливается превращением образовавшейся ржавчины в основном в магнетит и лимонит. Такое превращение ржавчины происходит и в том случае, когда она возникает и в процессе эксплуатации защищаемого металла. Исключительная пластичность пленки, образуемой этим защитным покрытием, придает ей максим. адгезию с металлич. поверхностью, и, кроме того, пленка имеет близкий к металлу коэфф. линейного расширения в пределах большого интервала т-р. При значительном повышении т-ры за пределы этого интервала рассматриваемое в-во в отличие от других лаков самопроизвольно твердеет и служит надежной механич. и хим. защитой от коррозии. Тонкость помола красящих пигментов, применяемых при изготовлении этого в-ва, обеспечивает также хорошую кроющую способность, благодаря чему оно является экономичным даже по сравнению с более дешевыми покрытиями. С. Ф.

8745. Окисление паром дает лучшую подготовку к окраске. Реймонд (Steam oxidising provides better paint base. Raymond L. E.), Iron Age, 1955, 175, № 2, 75—77 (англ.)

Описан способ двухступенчатой обработки стали и серого чугуна сухим паром с целью получения хорошей поверхности под окраску. При этом способе получается очень эффективное сцепление металла с краской. Стальные детали, уложенные навалом или на подвески, подвергаются вначале обычному обезжириванию паром, затем поступают в печь для подогрева до 345° и обрабатываются в течение 15 мин. непрерывно вводимым паром с т-рой 400° и давл. 0,35 *кг/см²*. После этого подача пара в печь прекращается, но детали остаются в печи еще 35 мин. Затем пар выпускают и детали охлаждаются. При обработке чугунных деталей конечную т-ру печи повышают до 650°. Д. Н.

8746. Уголь и графит как коррозионностойкие материалы. (1). Бьюс (Carbon and graphite as resistant materials. (1). Buis M.), Corros. Prevent. and Control., 1955, 2, № 1, 29—33, 55 (англ.)

Применение угля и графита в хим. машиностроении В. Л

8747. Механизм действия анодных замедлителей коррозии. Хор (The mechanism of anodic inhibitors of corrosion: a general treatment. Hoar T. P.), Ind. chim belge, 1954, 19, № 9, 931—940 (англ.; резюме голл., франц., нем.)

Эффективность действия анодного замедлителя (АЗ) коррозии состоит в том, что АЗ сокращает площадь корродируемого металла, его введение в околоанодное пространство гальваник. пары резко уменьшает ток этой пары и потенциал металла при этом в коррозионной среде облагораживается. Критически рассматриваются различные теории защиты АЗ («прямого окисления», «труднорастворимых анодных продуктов» и др.), на основе которых выдвигается общая теория, объясняющая механизм действия большинства АЗ. Этот механизм действия состоит в «блокировании» активных участков на поверхности металла, которое может производиться окислением, адсорбцией и т. д. или совместным действием этих явлений. Н. М.

8748. Нерастворимые органические замедлители при коррозии железа кислотами. Жениа (Les inhibi-

teurs organiques insolubles de la corrosion du fer par les acides. Jenny Robert), Corros. et anticorros., 1955, **3**, № 1, 2—7 (франц.)

Изучение продуктов взаимодействия различных меркаптанов с Fe для объяснения механизма его защиты в к-тах. Т. Ш.

8749. Роль замедлителей в борьбе с коррозией. Кавалларо (Le role des inhibiteurs dans la lutte anticorrosion. Cavallaro Léo), Mém. Soc. ingrs civils France, 1954, **107**, № 4, 283—292 (франц.)

Общий обзор замедлителей коррозии (ЗК), применяемых для защиты от коррозии промышленными и сточными водами. Область применения хроматов и нитритов. ЗК в нейтр. среде и при травлении металлов. Теория действия ЗК. Библ. 37 назв. Т. Ш.

8750. Контроль коррозии в газовых скважинах. II. Оценка действия замедлителей коррозии. Шок, Садбери (Corrosion control in gas lift wells. II. Evaluation of inhibitors. Shock D. A., Sudbury J. D.), Corrosion, 1954, **10**, № 9, 289—294 (англ.)

Исследовалась эффективность мышьяковистых соединений (арсенит натрия, полифосфат натрия) и органич. полярных соединений (этиленгликоль и др.). в качестве замедлителей коррозии в условиях работы газовых скважин. Предыдущее сообщение см. Corrosion, 1952, 8, № 9, 296—299. П. Щ.

8751. Фосфаты металлов для обработки охлаждающей воды. Стоун (Metallic phosphates in cooling water treatments. Stone W. J.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 1, 13—17 (англ.)

Проведены длительные испытания в лабор. и промышленных условиях новых реагентов для обработки охлаждающей воды в целях предотвращения коррозии, накипеобразования и развития водорослей. Реагенты получаются путем сплавления солей различных металлов с полупродуктом, получаемым при произ-ве дегидратированных фосфатов. Одна из серий таких реагентов получила название «Мемпо» (Mempo). Указанные реагенты обладают регулируемой растворимостью в воде, повышенной устойчивостью против гидролиза или образования ортофосфатов, способностью торможения и катодных, и анодных процессов коррозии металла, ограниченной токсичностью. В качестве примера приводится стекловидный материал, медленно растворяющийся в воде и негигроскопичный, приготовленный путем сплавления солей марганца и цинка с фосфатным плавом. Лабор. испытания проведены на спец. установке с циркуляцией воды, имитирующей условия работы системы водяного охлаждения. В качестве опытного образца для наблюдения за протеканием язвенной коррозии и накипеобразования служил отрезок стальной трубы, нагреваемый изнутри и омываемый снаружи исследуемой водой. Измерена скорость гидролиза и растворимость реагентов. Новые реагенты — эффективные замедлители коррозии как анодные, так и катодные. Скорость растворения реагентов регулируется размерами частиц. 1%-ный р-р реагента имеет pH 7,7. За 1 час кипячения 20% полифосфата превращается в ортофосфат при понижении pH до 7. При комнатной т-ре за 4 дня pH не снижается, а степень гидролиза составляет всего 1%. Промышленные испытания подтвердили эффективность реагентов как замедлителей коррозии. За последнее время ассортимент новых реагентов расширен. В их состав входят Sr, Ca, Ba, Pb, Cd, Mg, Cu, Sb, Mn, Mo, V, Si, Fe и Al в различных сочетаниях. А. М.

8752. Возможность предохранения от коррозии цистерн в наливных судах (Kan korrosjon av lastetankene i tankskip forhindres? Sv. H.), Teknikk, 1954, **25**, № 2, 19—20 (норв.)

Описывается антикоррозионная установка Каргокэр (Cargocaire), построенная на принципе устранения влияния воды и кислорода на цистерны. Цистерна после опорожнения от балластной воды или разгрузки судна продувается сухим воздухом, сушится с максим. быстротой и наполняется воздухом с низкой относительной влажностью до заполнения ее новым грузом. По мере наполнения цистерн грузом сухой воздух выдавливается через клапаны, а в незаполненном грузом пространстве находится лишь сухой воздух. Благодаря поддержанию небольшого избыточного давления в этом пространстве, влажный воздух не может проникнуть извне. При падении этого давления сухой воздух автоматически нагнетается в цистерну; при увеличении давления лишний воздух выходит через клапаны. Основой всей установки является сушильный агрегат, всасывающий воздух из атмосферы, снижающий точку росы ниже 0° и подающий этот сухой воздух в цистерны. А. Г.

8753. Защита телефонных кабелей от электрохимической коррозии. Пуэбла-Ремача (Proteccion de los cables telefónicos contra la corrosión electrolitica. Puebla Remacha Mariano), Ferrocarriles y tranvias, 1955, **22**, № 247, 68—73 (исп.)

Общие принципы электрохим. коррозии телефонных кабелей, источники, схемы возникновения блуждающих токов и методы борьбы с ними. В. П.

8754. Повреждение электрическим током покрытия подводной поверхности судна. Мёллер (Anstrichbeschädigung durch elektrischen Strom am Unterwasserschiff. Möller Hans A.), Schiff und Hafen, 1954, **6**, № 8, 477—479 (нем.)

Случай повреждения нового защитного покрытия подводной части судна электрич. током. В. П.

8755. Катодная защита трубопроводов на бельгийских водопроводных сетях (Kathodischer Rohrschutz in belgischen Wasserrohrnetzen. F.), Gas- und Wasserfach, 1955, **96**, № 12, 398—403 (нем.)

Описание практич. применения катодной защиты для предохранения стальных, чугунных и железобетонных труб водопроводных сетей от почвенной коррозии и блуждающих токов. В. П.

8756. Сообщение о системах защиты подземных металлических трубопроводов, подверженных коррозии блуждающими токами. Уголини (Osservazioni sui sistemi di protezione delle tubazioni metalliche interrate ed esperienze di corrosione per correnti disperse. Ugolini Francesco), Rend. Ist. super. sanità, 1954, **17**, № 8, 695—702 (итал.; резюме англ., франц., нем.)

Оценка различных методов защиты подземных металлич. трубопроводов, подверженных коррозии блуждающими токами, и результаты лабор. работ по изучению электрохим. коррозии металлов в различных условиях. В. П.

8757. Разрушающиеся металлические аноды для гальванической защиты металлических конструкций. Хиггинс, Уэйт (Consumable metal anodes. Higgins W. F., Waite W. G.) [Hughes and Co., Ltd, F. A.] Англ. пат. 699239, 4.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 4, 344 (англ.)]

Анод представляет собой блок из Mg-сплава со стальным сердечником для присоединения к защищаемой конструкции. Большая часть поверхности анода покрыта слоем более благородного металла (Al или сплавом Al) для уменьшения разрушения металла анода. В. А.

8758. Аноды, установленные при помощи струи воды. Паркер (Anodes installed by jetting. Parker Marshall E.), Pipe Line News, 1955, **27**, № 4, 57 (англ.)

Описание нового способа установки анодов для систем катодной защиты с налаженным током. Материалом для таких анодов служит высококремнистый чугун, который не требует спец. засыпки. Приводится краткое описание порядка установки на место анодов размерами 51×1520 *мм* в плывуне, где обычные методы установки были невозможными. Для создания струи применяется центробежный насос, монтированный на грузовике, соединенный шлангом с иглой, выполненной из 2,7 *м* трубы диам. 51 *мм*. Сопротивления отдельных анодов находились в пределах 10—17 *ом* в среднем 13,6 *ом* при сопротивлении почвы в 2500 *ом/см*. В. П.

8759. К методике исследования индикаторов коррозии. Деев И. Т., Морозова К. М., Электр. станции, 1955, № 2, 12—14

Результаты двухлетних наблюдений за динамикой коррозии металла водяных экономайзеров с помощью наборов круглых контрольных пластинок (коррозионные индикаторы ВТИ). Рекомендуется удалять отложения с пластинок скребком, после чего обрабатывать поверхность металла 5-минутным травлением в 5%-ной HCl (к-та) с замедлителем коррозии. Вместо глубиномеров и оттисков рекомендуется пользоваться для измерения глубины язв микрометром металломикроскопа, изготовляя микрошлифы из соответствующих мест индикаторной пластинки. Для осмотра поверхности пластинок следует пользоваться бинокулярным микроскопом. А. М.

8760. Методика исследования контактной коррозии в движущихся электролитах при повышенных температурах. Розенфельд И. Л., Завод лаборатория, 1955, **21**, № 1, 60—62

Предлагаемая методика позволяет количественно оценить коррозионное поведение разнородных металлов, находящихся в контакте, в подвижных или неподвижных электролитах при различных т-рах, а также определять полярность испытуемых электродов. Исследуемым образцом является труба, составленная из изолированных друг от друга колец разнородных металлов. Электролит протекает внутри трубы. Об интенсивности коррозии судят по току, возникающему при замыкании двух электродов. Приведены результаты, полученные при исследовании контактной коррозии пары Cu-Al в неподвижных и циркулирующих электролитах. Н. И.

8761. Методика определения наличия межкристаллитной коррозии в аппаратуре из нержавеющих сталей. Розенфельд И. Л., Врущевич З. А., Беганов М. В., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 5, 557—559

Предлагается метод определения наличия межкристаллитной коррозии (МК) в аппаратуре из нержавеющих сталей путем сошлифовки наждачным камнем лыски длиной 10—15 *мм* и глубиной 0,5—1 *мм*. Просмотр ведется при увеличении в 75—150 раз, вдоль канавки по наклонной плоскости (от поверхности до такой глубины, где исчезают следы межкристаллитных разрушений). При наличии МК продольные борозды от шлифовки пересечены извилистыми линиями, являющимися разрушенными границами зерен. Этим методом можно определить также глубину проникновения МК. Полученные результаты мало отличаются от результатов выявления МК (на тех же образцах) по шлифам поперечных сечений. С помощью этой методики можно легко найти место в зоне сварки, пораженное МК. И. Л.

8762. К вопросу о методике определения склонности нержавеющих сталей к межкристаллитной коррозии. Левин И. А., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 5, 546—550

Рассмотрены существующие теории о причинах склонности нержавеющих сталей к межкристаллитной коррозии (МК) и вопросы о выборе реактивов для определения наличия такой склонности. Отмечена возможность несоответствия в некоторых случаях результатов испытания в стандартных средах результатам применения в эксплуатационных условиях. Разбирается вопрос о возможности влияния предварительной термич. обработки на появление МК, даже в стабилизированных нержавеющих сталях. Вкратце рассматривается также вопрос о применении 65%-ной HNO_3 для определения МК. И. Л.

8763. Коррозионные испытания с помощью аэрозолей. Хесс (Korrosionsprüfung mit Hilfe von Aerosolen. Hess W.), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 5, 90—91 (нем.)

Описан прибор для ускоренных коррозионных испытаний образцов, помещаемых в поток аэрозоля (А). А получают распылением в потоке воздуха разб. р-ров солей (рекомендуется 0,05%-ный р-р NaCl) с помощью вращающихся дисков. Полученный А подается в камеру с испытуемыми образцами, изготовленную из плексигласа и имеющую в нижней части обогревающую трубу. Измерениями показана полная гомогенность распределения А в объеме камеры. Управление прибором автоматизировано. Агрессивность среды может быть усилена добавками в поток А CO_2, HCl, SO_2, NH_3 и других агрессивных газов. Описанный прибор может применяться для испытания на коррозионную стойкость покрытий как в условиях работы в теплых помещениях (с обогревом камеры), так и в условиях работы деталей на открытом воздухе (без обогрева камеры). Во всех случаях получены воспроизводимые результаты, хорошо совпадающие с данными опытов по атмосферной коррозии в естественных условиях. Я. Л.

8764. Газовая коррозионная камера. Станкевич (Gazowa komora korozyjna. Stankiewicz A.), Przem., chem., 1955, **11**, № 3, 151—152 (польск.)

Описана камера, изготовленная из стекла и дерева, покрытого хлоркаучуковым лаком, для ускоренных коррозионных испытаний в атмосфере SO_2 и других промышленных газов. Камера снабжена стеклянными радиаторами и мешалкой, позволяющими автоматически регулировать т-ру в пределах 20—50° с точностью до 1°, и ванночкой, наполняемой водой, которая, подогреваясь электрическим путем, может в течение 2—3 мин. довести влажность в камере до 100%. SO_2 вводится по трубке и одновременно удаляется часть воздуха, объем которого можно измерить. Этому объему равен объем поступившей SO_2. Верхняя часть камеры представляет собой подвижный остекленный колпак, герметически закрывающий камеру ртутным затвором. Камера обладает рядом преимуществ и показала в работе отличные результаты. В. Л.

8765. Лабораторные измерения почвенной коррозии.— (Laboratory measurement of corrosion in soils.—), J. Franklin Inst., 1954, **257**, № 1, 52—54 (англ.) См. РЖХим, 1954, 22963.

8766 П. Состав для очистки от ржавчины (Entrostungsmittel) [Henkel et Cie G. m. b. H.]. Швейц. пат. 294351, 16.01.54 [Electroplat. and Metal Spraying, 1954, **7**, № 4, 151 (англ.)]

Патентуемый состав состоит из смеси бисульфата и фосфита щел. металла. Очистка Fe производится в смеси состава (в %): 10%-ный водн. р-р $NaHSO_4$ 68, фосфит Na 30, хинолин 2 в течение часа. В. Г.

8767 П. Способ получения покрытий на поверхности металлов (Procédé de formation de couches sur les surfaces métalliques) [Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques]. Франц. пат. 1055749, 22.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1368—1369 (нем.)]

Детали, изготовленные из Mo, покрывают порошком

XUM

Si и нагревают в течение 1 часа в атмосфере очищенного H_2 при 1100—1300°. Полученное покрытие защищает детали от коррозии в атмосфере воздуха в течение нескольких часов при 1700°, а при 1600° 10 час., при 1500°—100 час., причем окисления покрытия толщиной в 30—40 μ не происходит. Покрытие состоит из Mo Si_2. Приводятся данные по насыщению Cr кремнием, Cu бериллием, Cu цинком, Ni алюминием, Ni оловом и Cu оловом. Е. З.

8768 П. Защита поверхности металлов. Ауверртер (Oberflächenschutz von Metallen. Auwärter Max) [W. C. Heraeus G. m. b. H.]. Пат. ГФР 883546, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4941 (нем.)]

Защищаемую поверхность покрывают в условиях высокого вакуума путем испарения или возгонки такими элементами, как Be, Ce, Cr, Fe, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Si, Th, Ti, U, V или Zr. Толщина покрытия составляет от 1/10 до 1 λ. Металлич. покрытия окисляют, напр. в тлеющем разряде, путем бомбардировки ионами O или электролитич. способом. Этот метод применяется для защиты Al-зеркал. Е. З.

8769 П. Способ повышения сопротивляемости коррозии легированной стали. Бенгтссон, Ольссон (Förfarande för att öka motståndskraften mot korrosion hos legerat stål. Bengtsson E. B., Olsson O. I.) [AB Bofors]. Швед. пат. 147623, 9.11.54

Патентуемый способ повышения сопротивляемости коррозии легированной стали отличается тем, что сталь обрабатывается HNO_3 (к-та) и (или) нитратами, или нитрозными газами в присутствии фосфорной к-ты и ее солей и (или) органич. фосфатов при т-ре >100° и повышенном давлении. М. Г.

8770 П. Способ изготовления зеркальных поверхностей, стойких к истиранию и коррозии. Хасс (Verfahren zur Herstellung von wischfesten und korrosionsbeständigen Oberflächenspiegeln. Hass Georg). Пат. ГФР 923705, 7.02.55 [Metalloberfläche, 1955, **9**, № 5, B 79 (нем.)]

Патентуется способ нанесения на поверхность зеркала кислородного соединения Ti, защищающего ее от механич. повреждений и коррозии, не снижая при этом отражательной способности зеркала. Содержание кислорода в этом соединении несколько ниже, чем это соответствует ф-ле TiO_2. В качестве исходного продукта применяется рутил. Порошок рутила нагревается в вакууме до высокой т-ры, вследствие чего рутил превращается в кислородное соединение Ti более низкой степени окисления, которое сравнительно легко испаряется. Пары окисла осаждаются на поверхности зеркала в виде тонкого слоя. Возникающую при этом собственную окраску окисла можно устранить путем оксидирования. П. Щ.

8771 П. Способ получения защитных покрытий на молибдене, титане и цирконии. Рикс (Förfaringssätt för framställning av skyddande beläggningar på föremål av någon av metallerna molybden, titan och zirkonium samt föremål försedda med en beläggning framställd enligt sättet. Ricks H. E.) [Westinghouse Electric Corp.]. Швед. пат. 147180, 5.10.54

Патентуется способ получения защитных непроницаемых покрытий на изделиях, состоящих из одного из следующих металлов: Mo, Ti, Zr, либо из их сплава, содержащего ≥50% этих металлов. Особенностью этого способа является то, что изделие покрывается фосфитом Ni или Co, после чего получаемое покрытие для сплавления его вместе с изделием нагревается в неокисляющей атмосфере. Этим достигается получение на изделии защитного непроницаемого покрытия. М. Г.

8772 П. Фосфатирование (Production of phosphate coatings on metals), [Pyrene Co., Ltd]. Англ. пат. 718362, 10.11.54 [Metal Ind., 1955, **86**, № 2, 29 (англ.)]

Патентуется способ совмещения процессов очистки и фосфатирования Fe-и Zn-сплавов. Т-ра кипения р-ра равна 130—300°. В качестве обезжиривающего компонента в р-р вводят 1—10% сольвентнафта или керосина. Для получения устойчивой эмульсии загрязнений к р-ру добавляют эмульгаторы и такие поверхностно-активные в-ва, как полиоксиэтиленовые производные олеиновой к-ты, а также производные полиоксиэтиленовых фенолалкидных соединений. Обработка поверхности металла производится путем разбрызгивания р-ра. При т-ре ~55° продолжительность обработки составляет 0,5—2 мин. С повышением т-ры р-ра продолжительность обработки сокращается. Промывка фосфатированных покрытий производится в разб. р-рах CrO_3, H_3PO_4 или $H_2C_2O_4$. Е. З.

8773 П. Способ фосфатирования металлов. Барет, Джонсон (Verfahren zur Aufbringung von Phosphatüberzügen auf Metallen. Barret Mark, Johnson Sydney Walgate) [Pyrene Co., Ltd] Пат. ГФР 869891, 9.03.53 [Light Metals, 1954, **17**, № 197, 265 (англ.)]

Патентуется способ фосфатирования в р-ре фосфата, обладающего основными свойствами в большей степени, чем первичный ортофосфат того же металла, растворенный в H_3PO_4, содержащей H_2O. Кол-во H_3PO_4 меньше, чем требуемое для разложения всего кол-ва фосфата до первичного фосфата. Е. З.

8774 П. Метод повышения коррозионной стойкости нержавеющей стали (Method of increasing the resistance of stainless steel to corrosion) [Aktiebolaget Bofors]. Англ. пат. 719909, 8.12.54 [Brit. Steelmaker, 1955, **21**, № 3, 97—98 (англ.)]

Для повышения коррозионной стойкости нержавеющей стали в HNO_3 и H_2SO_4 к-тах предлагается метод фосфатирования при 100° (и выше) и повышенном давлении в H_3PO_4 или смеси H_3PO_4+HNO_3+*пара*-нитротолуол ($C_7H_7NO_2$). Напр. сталь состава (в %): Cr 17 и Ni 9, после обработки в автоклаве при 190°, P = =35 *am* в течение 20 мин., оказалась коррозионностойкой в к-тах. В разб. HNO_3 при высоких т-рах и давлении не наблюдалось коррозии, в 10%-ной H_2SO_4 лишь очень слабо корродировала, то же самое и в 80%-ной CH_3COOH. В конц. к-тах коррозионная стойкость не достаточна. П. Щ.

8775 П. Составы покрытий (Coating compositions) [Parkerizing-Bonderizing Rustproofing Pty. Ltd]. Австрал. пат. 160715, 10.02.55

Патентуется состав покрытия, вступающего во взаимодействие с поверхностью металлов, входящих в группу, состоящую из малоуглеродистой стали, Zn и Al. Покрытие обладает свойствами замедлителя коррозии и может быть использовано в качестве грунта под краску. В состав покрытия входит 1—15% водн. р-ра фосфорной к-ты, модифицированная алкидная смола на масляной основе, находящаяся в р-рителе, состоящем из углеводородов, 10—25% пигмента, содержащего окись Fe и клей, и смачивающая добавка. Е. З.

8776 П. Покрытие медных сплавов (Coated copper alloys) [Parkerizing-Bonderizing Rustproofing Pty. Ltd]. Австрал. пат. 159935, 9.12.54

Патентуется способ покрытия Cu и Cu-сплавов, заключающийся в обработке поверхности металла в кислом водн. р-ре оксалата Fe, содержащего 0,0—0,8% закисного Fe. Общее содержание Fe в р-ре, находящегося преимущественно в виде окисного, составляет не менее 0,5%. Кислотность р-ра соответствует водн. р-ру оксалата Fe^{3+}. Е. З.

8777 П. Защитное покрытие для железа. Крауч (Protective coating for ferrous metal surfaces. Crouch Marshall C., Jr) [Pipeline Protection Co.]. Пат. США 2671007, 2.03.54

Защитное покрытие из листов материала для металлич. или других поверхностей, представляющее полосу ткани, вставленную в пластмассу, состоящую из смеси петролатума, клея, набухающего при соприкосновении с водой, и смеси $K_2Cr_2O_7$ и NaH_2PO_4, конц-ия которых достаточно высока для вступления в присутствии влаги во взаимодействие с водой, вызывая ее разрушение. Е. З.

8778 П. Антикоррозионные составы. Шпрмейер (Corrosion preventive compositions. Schiermaier Knapel F.) [Shell Development Co.]. Канад пат. 507430, 16.11.54

Патентуется метод предохранения металлич. сплавов от коррозии посредством маслорастворимых нефтяных сульфоновых к-т, содержащих 0,5 —1% свободной H_2SO_4, а также посредством смесей, состоящих из носителя, содержащего 5 — 70% сульфоновых к-т. Нефтяные сульфоновые к-ты получаются в результате воздействия крепкой H_2SO_4 на нефтяные смазочные масла, прошедшие селективную очистку с последующей экстракцией водн. полярным р-рителем или водн. р-ром спирта и сепарацией. В. Л.

8779 П. Процесс подготовки поверхностей железа и алюминия перед нанесением органических покрытий и растворы для этого. Даути, Снайдер (Process of preparing iron and aluminum surfaces to receive organic coatings and solution therefor. Douty Alfred, Snyder Eugene) [American Chemical Paint Co.]. Канад. пат. 500474, 9.03.45

Перед нанесением защитного покрытия на поверхности Fe и Al применяется обработка: в р-ре, получаемом при растворении в воде концентрата в отношении 1 : 3 000, при этом значение pH $\leqslant 5$ и поверхностное натяжение $\leqslant 50$ *дин/см*; концентрат имеет в составе активную ионообразующую составляющую — фосфорную к-ту и неионизирующий понизитель поверхностного натяжения; в водн. р-ре, содержащем кроме воды 0,01—10% к-ты из группы, в которую входят хромовая, фосфорная к-ты и их смеси и 0,001—2,00% поверхностноактивного неионизирующего смачивающего агента, уменьшающего поверхностное натяжение до значения 50 *дин/см* и меньше; в разб. водн. р-ре с поверхностным натяжением <50 *дин/см* и pH $\leqslant 5$, содержащем к-ту из группы, в которую входят H_3PO_4 и H_2CrO_4 и их смеси, а также поверхностноактивные компоненты. Н. О.

8780 П. Продукт, дающий хорошую сцепляемость и служащий для образования пленок на металлических поверхностях. Адамс (Produkt med god vidhäftningsförmåga för bildning av filmer på metallytor. Adams N. M.) [Union Carbige and Carbon Corp.]. Швед. пат. 142117, 15.09.53

Патентуемый продукт, образующий пленки на поверхности металла и обладающие хорошей сцепляемостью с ней, представляет собой смесь: 1) полиорганич. силоксана со структурой: Si—O—Si, в котором замещ. алкилы и вода связаны непосредственно с атомом Si, 2) алифатич. галоидсодержащего соединения, обладающего смазочными свойствами при очень высоких давлениях и 3) р-рителя для этих веществ. М. Г.

8781 П. Антикоррозионные покрытия для металлов. (Anti-corrosive coatings for metals) [Wright Stephenson and Co. Ltd]. Австрал. пат. 159807, 2.12.54

Патентуется антикоррозионная краска, предназначенная для легко окисляющихся металлов и сплавов, в состав которой входит равномерно распределяющийся в ней растворимый в воде стойкий неорганич. нитрит или нитраты. Кислотная составляющая или составляющие краски находятся в видемодификации, являющейся инертным носителем нитрита или нитратов, хим. активность которых, с целью улучшения защиты от коррозии окрашиваемой металлич. поверхности, понижена. Е. З.

8782 П. Краска, замедляющая процесс коррозии. Бейлсма (Werkwijze ter bereiding van een corrosieverhinderende verf voor metalen. Bijlsma Albertus Orjaan Willem). Англ. пат. 74463, 15.04.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14244—14245 (англ.)]

Краска содержит в колл. форме соединения Al и (или) Al - Si, окиси или (и) гидраты металлов, как пигменты и соединения жирных к-т. В процессе сушки и нейтр-ции кислых составляющих перекиси жирных к-т переводят ионы присутствующих металлов в высшие окислы и действуют, как замедлители коррозии. Опасные в коррозионном отношении продукты разложения, напр. H_2O, связываются хемисорбцией Al или Al-Si-соединениями. Типичная краска содержит (в *г*): каолина 80, боксита 32, глины или SiO_2 (преимущественно гель SiO_2) 5, Fe_2O_3 80 или Fe_3O_4 40, Al-бронза 11, искусств. полимеризованное льняное или касторовое масло 105, остаток от переработки нефти по способам Эделеанау или Дуозол 100, пербората натрия 3 или BaO_2 2, ланолиновой к-ты 3, Сосиккатива 6 и высокодисперсной SiO_2 2. В. Г.

8783 П. Замедлители коррозии и композиции, содержащие эти замедлители. Филдс (Corrosion inhibitors and compositions containing the same. Fields Ellis K.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2703784, 8.03.55

Патентуется соединение, являющееся продуктом р-ции альдегида с меркаптанами алифатич. и ароматич. рядов и с 2,5-димеркапто-1,3,4,-тиадиазолом (I). Продукт р-ции обладает свойствами, замедляющими коррозию, и может быть добавлен в масла для придания им этих свойств. Указанные альдегид, меркаптаны и I реагируют в молярных соотношениях соответственно от 2 : 2 : 1 до 10 : 2 : 9. В. Л.

8784 П. Способ уменьшения коррозии на сульфатных фабриках. Бергстрём, Трубек (Fremgangsmåte til å minske korrosjon i sulfatfabrikker. Bergström Hilding Olof Vidar, Trobeck Karl Gustaf). Норв. пат. 841152, 23.08.54

Патентуется способ предотвращения коррозии аппаратуры в сульфатцеллюлозном произ-ве, состоящий в том,что применяемый на этих ф-ках щелок до каустификации подвергается частичному окислению воздухом или газами, содержащими кислород, до такого состояния, чтобы отношение $Na_2S\ NaOH + Na_2S \times 100$ в полученном щелоке соответствовало бы (по составу) такому отношению, которое необходимо для данного произ-ва, и не было бы столь высоким, чтобы щелок мог разрушать аппаратуру. Указанное выше отношение должно лежать в пределах 20—25%. М. Г.

8785 П. Способ предотвращения коррозии паровых котлов (Verfahren zur Verhinderung von Korrosionen in Dampfkesselnusw.) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Швейц. пат. 297852, 16.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 4, 901 (нем.)]

Способ заключается в том, что при добавлении к воде гидразина или его солей происходит связывание растворенного кислорода ($N_2H_4 \cdot H_2O + O_2 = N_2 + 3H_2O$). Избыток гидразина связывает свободную CO_2. При использовании солей гидразина образующаяся кислота нейтрализуется содержащейся в воде щелочью. А. М.

8786 П. Детали и процесс их изготовления. Легг (Articles and process of fabricating. Legg Harry

Paul) [Kaiser Aluminum and Chemical Corp.]. Пат. США 2698811, 4.01.55

Патентуется способ нанесения на Fe непроницаемого покрытия из Al или Al-сплавов, заключающийся в очистке Fe и нанесении беспористого слоя воска, состоящего из углеводородов минер. происхождения. Воск, сгорая при т-ре плавления металлич. покрытия, создает восстановительную атмосферу, препятствующую окислению Fe. Покрытие наносят путем погружения деталей в расплавленный металл при т-ре, обеспечивающей воспламенение воска. Е. З.

См. также: 8080, 8278, 8281, 8296

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

8787. Развитие современной химической техники. Ауэрбах (Die moderne chemische Technik im Rahmen der allgemeinen Entwicklung. Auerbach Rudolf), Chemiker-Ztg., 1954. **78**, № 1, 3—5 (нем.)

Дан краткий обзор развития хим. техники, в котором отмечается взаимосвязь ее развития с успехами других наук и развитием ряда отраслей пром-сти — машиностроения, произ-ва конструкционных материалов и других. И. С.

8788. Технологический анализ химических реакций и новые промышленные реакторы. Яги (反應過程の化學工學的研究と新しい工業反應裝置. 矢木榮), 工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 3, 161—165 (япон.),

Обзор. Библ. 44 назв. В. Ж.

8789. Замечания к уравнению баланса энергии. Урагути (仕事収支式について・浦口勇三), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 6, 292—293 (япон.; резюме англ.)

Дан вывод ур-ния баланса энергии для потока в установившемся состоянии. Проанализированы предпосылки и допущения, сделанные при выводе. Ю. П.

8790. Уравнение движения газа в трубопроводе дальнего газоснабжения. Одельский Э. Х., Сб. науч. работ Белорус. политехн. ин-та, 1955, № 48, 28—39

Совместным решением обобщенной теоремы Бернулли, ур-ний теплообмена, непрерывности потока и ур-ния состояния выведена рабочая ф-ла для расчета дальних газопроводов: $P_1^2 - P_2^2 = 305\ (V^2 T \gamma_0 L / D^{5,25})$, где P_1 и P_2 — давление газа в начале и в конце газопровода (Г) в *ama*, V — часовая производительность Г в *нм³/час*, T — среднегодовая абсолютная т-ра газа в трубопроводе в °К, D — диаметр Г в *мм*, γ_0 — уд. вес газа в *кг/нм³*, L — приведенная длина Г в *км*. Приводится примерный расчет трубопровода дальнего газоснабжения по указанной ф-ле. Предложенная ф-ла дает более точные результаты, чем распространенная *Veymouth'a*, при расчете по которой получаются расхождения с опытными данными, достигающие 12—16%. И. С.

8791. Гидравлический расчет «горячих» нефтепроводов. Черникин В. И., Тр. Акад. нефт. пром-сти, 1955, № 2, 272—282

Особенностью потоков горячих нефтепродуктов, движущихся по трубопроводам, является их неизотермичность. Наличие градиентов т-ры в осевом и радиальном направлениях приводит к возрастанию потерь на трение. Для определения напора h предложена ф-ла: $h = \beta q^{2-m} \nu_H^m \cdot l \Delta_l \cdot \Delta_r / d^{5-m}$, где q — расход нефтепродуктов; d, l — диаметр и длина трубопровода; ν_H — кинематич. вязкость нефтепродуктов, Δ_l, Δ_r — множители, характеризующие влияние неизотермичности потока соответственно в осевом и радиальном направлениях; β и m — коэфф. ($\beta = 128/\pi g$ и $m = 1$ для ламинарного режима; $\beta = 0{,}241/g$ и $m = 0{,}25$ для турбулентного режима; g — ускорение силы тяжести). Зависимость h от g в условиях ламинарного режима изображена в виде кривой в соответствующих координатах. Характеристич. кривая разбита на 3 зоны. Если в I и III зонах h с уменьшением q уменьшается, то во II зоне возрастает. Рабочей является только III зона, в связи с чем снижение производительности нефтепровода следует делать осторожно из-за возможности перехода во II неустойчивую зону и связанной с этим остановкой потока, особенно при перекачке высоковязких нефтепродуктов. Н. К.

8792. Коэффициенты сопротивления и шероховатость технических труб. Вирц (Widerstandszahlen und Rauhigkeiten technischer Rohre. Wierz M.), Technik, 1954, **9**, № 5, 283—289 (нем.)

Приведены данные для расчета коэфф. сопротивления трения λ для гладких и шероховатых труб и граф. зависимости λ от Re для шероховатых труб в широком диапазоне изменения относительной шероховатости. Отмечается хорошее совпадение эксперим. данных с выводами теории. И. С.

8793. Исследование вибрационных и вихревых слоев. Гайер, Граф, Гайер (Untersuchungen an Schütt- und Wirbelschichten. Guyer A., Graf E., Guyer A., Jr), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 2, 473—484 (нем.)

Исследовались: 1) влияние различных характеристик материала на вихревой слой; 2) методы расчета скорости газа, необходимой для получения вихревого слоя. С этой целью для различных материалов определялось падение давления в статич. слое в зависимости от ряда других констант, обеспечивающих получение вихревого слоя. Изучение падения давления в виброслоях привело к определению коэфф. трения для порозных и беспорозных частиц. Установлена линейная зависимость падения давления от скорости газа при значении $Re \leqslant 10$. Эта зависимость была использована для колич. измерений газа в лабор. и полупроизводственных условиях. Составлены номограммы для быстрого расчета расходомеров. Установлена простая зависимость для вычисления миним. скорости газа, необходимой для получения вихревого слоя, и построена соответствующая номограмма. Г. М.

8794. Исследование гидравлики одноколпачкового барботажного аппарата. Зеликин М. Б., Тр. Всес. ин-та содовой пром-сти, 1954, **7**, 80—92

В модели, представляющей собой сектор бочки одноколпачкового барботажного промышленного аппарата-дистиллера (в натуральную величину) на воде и воздухе изучался процесс барботажа на тарелке; были определены кол-ва жидкости, переводимые потоком газа в активный слой, унос жидкости на вышерасположенную тарелку, скорости газового потока и сопротивление тарелки. Установлено, что при увеличении кол-ва газа возрастает кол-во жидкости в активном слое, отнесен-

ное к 1 $м^3$ газа, причем увеличение высоты барботажа способствует переходу жидкости в активный слой. Наличие зубчатых краев у барботажного колокола не является необходимым. Скорость газа на выходе его из под колокола составляла в опытах постоянную величину (~30 *м/сек*) и оказалась не зависящей от газовой нагрузки. Показано, что кол-во жидкости, уносимой из бочки, зависит не только от физ. свойств в-в и скоростей газа, но также от глубины барботажа и других факторов. Сделан вывод, что ф-лы для определения крит. скорости газового потока не учитывают ряда факторов и не могут быть применены на практике. Для определения сопротивления тарелки предложена ф-ла: $\Delta P = \varepsilon\gamma_Г \cdot W^2/2g + A\gamma_ж Q/F$ *мм* вод. ст., где $\gamma_Г$ — уд. вес газа в *кг/м*^{3}, W — скорость газа на выходе из-под края колокола в *м/сек*, $\gamma_ж$ — уд. вес жидкости в активном слое в *кг/л*, Q — кол-во жидкости в том же слое в *л*, F — площадь сечения тарелки в $м^2$. Значения опытных коэфф. для одноколпачкового дистиллера диам. 2,8 *м*: при колоколе с ровным краем $A = 1{,}3$ и $\varepsilon = 1{,}6$, при колоколе с зубчатым краем $A = 1{,}3$, $\varepsilon = 1{,}0$. Н. К.

8795. Установка для воздушной сепарации пыли. Донат Е. В., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 5, 615—616

Описывается лабор. установка для получения фракций с узким гранулометрич. составом пылевидных и порошкообразных в-в. Установка состоит из нескольких последовательно соединенных цилиндров разных диаметров, через которые движется смесь пыли с воздухом, приготовляемая в спец. эжекторе. Кол-во цилиндров определяется числом фракций, которые желательно получить. Для непрерывной разгрузки цилиндров конич. стаканы, имеющиеся в нижней части каждого цилиндра, снабжены спец. трубками. Приводятся результаты испытаний установки с четырьмя цилиндрами диам. 30, 46, 72 и 120 *мм* при разделении кварцитовой пыли. В. К.

8796. Применение скоростных пылеуловителей с предварительным увлажнением газов на заводах цветной металлургии. Гордон Г. М., Озолит Н. П., Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. металлов, 1955, № 9, 99—113

Для улавливания тонкой пыли и возгонов металлов (окислов, сульфидов и др.), уносимых с газами заводов цветной металлургии, применяют дорогостоящие и громоздкие рукавные фильтры, сухие и мокрые электрофильтры. Предлагаемые скоростные пылеуловители (СП) при испытании дали высоко эффективные результаты. Из приведенных особенностей механизма улавливания и осаждения пыли и технологич. схем установок следует, что СП просты в эксплуатации и для обслуживания требуют лишь одного человека. Наличие в очищенных газах агрессивных компонентов требует изготовления деталей для установок СП из коррозионно стойких материалов или применения защитных покрытий. При значительном кол-ве выбрасываемых очищенных кислых газов рекомендуются меры к усилению их рассеяния в атмосфере. Б. Т.

8797. Оценка эффективности воздухоочистителей панельного типа с помощью атмосферной пыли. Эндрес, Ван-Орман, Картер (Evaluation of panel-type air cleaners by means of atmospheric dust. Endres H. A., Van Orman W. T., Carter R. P., Jr), Heat., Piping and Air., Condit., 1954, **26**, № 12, 127—133 (англ.)

Способ оценки эффективности работы пылеуловителей с помощью стандартных синтетич. пылей не пригоден для испытания воздухоочистителей (В), вследствие резкого различия в составе и дисперсных характеристиках синтетич. и атмосферной пыли. Дано описание метода испытания В на атмосферной пыли способом фотометрич. оценки плотности пятен пыли на фильтровальной бумаге и приведены ф-лы для расчета эффективности В. Сообщаются результаты оценки этим методом эффективности В различных типов, в том числе висциновых и самозаряжающихся электростатических. Ю. С.

8798. Пылеосадитель для горячих газов. Карлсон, Клемперер (New precipitator cleans hot gases; improves plant performance. Karlsson Hilmer, Klemperer H.), Electric Light and Power, 1955, **33**, № 2, 80—85 (англ.)

В результате опытных и промышленных испытаний электрофильтра на газе, полученном при сжигании пылевидного топлива, установлено, что оптимальная т-ра осаждения составляет ~340°, при которой эффективность улавливания частиц достигает 97%. Производительность электрофильтра была равна 12 $м^3/мин$, газ имел скорость 12 *м/сек* и его т-ра менялась от 180 до 480°. Гранулометрич. анализ уловленной пыли показал, что до 80% ее составляют частицы диам. $\geqslant 30\mu$ и до 70% $\geqslant 20\mu$. Приведена схема установки, включающая электроосадитель и осадитель ударного действия для предварительного удаления крупных частиц. Описана конструкция электроосадителя и приведены данные по его эксплуатации. Н. К.

8799. Циклонные пылеуловители для парокотельных установок. Линден (Cyclone dust collectors for boilers. Linden A. J. Ter), Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1953, **75**, № 3, 433—440 (англ.)

Опыты по пылеулавливанию частиц (сухая глина) диаметром от 5 до 50 μ проводились на лабор. циклонах различной конструкции. Изучалось влияние геометрич. размеров (длина — S, диаметр — d) выходной трубы, а также отношения ее площади сечения F_2 к площади сечения входной F_1 на эффективность пылеулавливания η. Результаты измерены и обработаны в координатах $\eta - S$, $\eta - d$ и $\eta - F_2/F_1$. Замерялись величины тангенциальной (V_t), радиальной (V_r) и вертикальной (V_h) скоростей, а также перепада давлений (Δp) в различных точках циклона. Вводом запыленного воздуха в ряде точек по высоте циклона определялась η, достигавшая максимума у внешних стенок на границе цилиндрич. и конич. частей циклона и минимума в так называемой «опасной зоне», расположенной у основания выходной трубы. В результате экспериментов сделаны теоретич. обобщения, позволяющие определить сепарирующую способность циклона, зависящую от скорости осаждения частиц определенного размера, а также величину Δp в зависимости от отношения F_2/F_1, и V_t (скорость на входе в пределах 6—24 *м/сек*). Рекомендованы соответствующие соотношения размеров основных деталей циклона и выбор максим. значений V_t и миним. V_r для уменьшения влияния «опасной зоны». Предложены различные конструкции циклонов для улавливания пыли. Н. К.

8800. Исследование работы циклонов и электрофильтров.— (Untersuchungen an Zyklonen und Elektrofiltern.—), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, **96**, № 36, 1225—1226 (нем.)

Краткое сообщение о результатах сравнительных испытаний циклонов и электрофильтров, работающих в идентичных условиях, при улавливании летучей золы из дымовых газов паровых котлов. Найдено, что при максим. нагрузках котла, когда унос летучей золы резко возрастает (при 100%-ной нагрузке в 4—5раз сравнительно с 50%-ной) за счет увеличения выноса более крупных фракций пыли, хороший циклон дает более высокую эффективность пылеулавливания, чем электрофильтр. Ю. С.

8801. Процессы отстаивания. Есино (沈澱濃縮 (Thickening) について. 吉野善野), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng. (Tokyo), 1954, **18**, № 3, 138—141 (япон.)

8802. Мощность, потребляемая мешалками при перемешивании в системах газ — жидкость. Ояма, Эндо (ガス吹込みを伴ら攪拌の特性. 大山義年, 遠藤一夫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 1, 2—8 (япон.; резюме англ.)

Проведено эксперим. исследование мощности потребляемой в процессах перемешивания, сопровождающихся аэрацией. Для мешалок различных типов (лопастной, дисковой и открытой турбинной с плоскими лопатками) получена общая зависимость: $(P_g/P_0) = f(N_A)$, где P_g/P_0 — отношение мощностей, потребляемых при наличии аэрации и без нее, $N_A = q_a/nD_i^3$ — безразмерный параметр, в который входят величины: q_a — объемная скорость поступающего воздуха в *см*³ /*сек*, n — число об / сек, D_i — диаметр мешалки в *см*. Опыты проводились в сосудах диам. 27,4. 20 и 16,5 *см*, причем высота слоя жидкости равнялась диам. D_t сосуда. Для всех мешалок отношение $D_i/D_t = 1/3$, ширина лопастей $W_b = D_t/10$, расстояние лопастей от дна сосуда $H_i = D_t/3$, число лопастей $n = 4$. Сопло для ввода воздуха было расположено по оси сосуда, ниже мешалки. Для лопастей мешалки P_g/P_0 сначала уменьшается с увеличением N_A, а при $N_A > 4 \cdot 10^{-2}$ принимает постоянное значение. Для дисковой мешалки имеется критич. число оборотов n_S, являющееся функцией D_i, причем общая зависимость, приведенная выше, хорошо удовлетворяется при числе оборотов, большем n_S. Для этой мешалки число лопастей заметно влияет на расход энергии. Отмечается, что положение сопла и его диаметр не оказывают существенного влияния на потребляемую мощность. С. К

8803. Изучение характеристик процессов механического смешивания на системе глюкоза — каолинит — вода. Майкле, Пузинаускас (Evaluating performance characteristics of mechanical mixing processes: the dextrose-kaolinite-water system. Michaels Alan S., Puzinauskas Vytautas), Chem. Engng Progr., 1954, **50**, № 12, 604—614 (англ.)

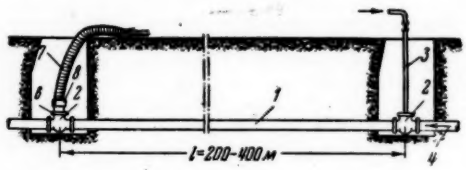
В результате изучения процесса смешения в системе глюкоза — каолинит — вода на двухвальном смесителе для оценки однородности смесей твердых в-в в присутствии небольших кол-в жидкости предложен «показатель однородности»: $I_r = \sqrt{\Sigma_0^n (C_A - C_A^m)^2 / [n(1-C_A^m)C_A^m]^{-1}}$, где C_A — объемная конц-ия компонента A в произвольно выбранной пробе в *мл A/мл* смеси) C_A^m — среднее значение C_A для всех отобранных проб, n — число проб. Для анализа состава смеси рекомендуется калориметрич. метод, примененный авторами в данном исследовании. В условиях проведенных опытов быстрое смешение происходило либо при полном отсутствии воды, либо при отношении воды к глине равном $\sim 0{,}3$, что соответствует пределу пластичности данного каолинита. Этому соотношению воды и глины отвечает миним. значение коэфф. использования энергии в процессе смешения. При отклонении содержания H_2O в смеси от указанной величины достигается лучшее использование энергии, но достижение гомогенности сильно замедляется. Для каждой глинистой системы с заданным содержанием H_2O существует оптимальный смесительный объем, при котором достигается наиболее быстрое смешение. При увеличении объема сверх оптимального коэфф. использования энергии, затрачиваемой на смешение, быстро падает. Указывается, что наиболее эффективное проведение процесса смешения с точки зрения использования энергии и смесительного объема может быть осуществлено в указанной выше системе при отношении глины к воде $> 0{,}3$ без большого снижения скорости смешения. С. К.

8804. Графический метод расчета многоступенчатых пароструйных насосов. Циммерман (Graphisches Berechnungsverfahren für mehrstufige Dampfstrahlapparate. Zimmermann Ladislaus), Chem.-Ingr.-Techn., 1953, **25**, № 11, 665—671 (нем.)

Дан краткий обзор теории и устройства многоступенчатых пароструйных насосов (МПН). На основе обработки опытных данных получены зависимости между основными размерами каждой ступени и безразмерными параметрами, выражающими зависимость размеров ступеней многоступенчатого аппарата. Приведена номограмма для расчета МПН и даны примеры графич. расчета МПН. И. С.

8805. Гидропневматическая очистка трубопроводов от отложений. Караваев И. И., Хим. пром-сть, 1955, № 1, 52—53

Очистка трубопровода *1* (см. рис.) производится подачей сжатого воздуха (СВ) и воды (В) в отрезок трубы между вентилями *2*. СВ подается через трубу *3*, а В —



через трубу *4*. При этом образуются потоки водяных «пробок», ударяющиеся о стенки *1*, разрушающие слой отложений и удаляющие их через патрубок *6* и рукав *7* с хомутом *8*. Очистка трубопровода заканчивается при появлении чистой воды из рукава *7*. А. Б.

8806. Теплопередача. Эккерт, Хартнетт, Исбин (Heat transfer. Eckert E. R. G., Hartnett J. P., Isbin H. S.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, Part 2, 647—658 (англ.)

Обзор. Библ. 197 назв. Ю. П.

8807. Теплоотдача от жидких натрия и натрий-калиевого сплава. Холл, Дженкинс (Heat transfer experiments with sodium and sodium potassium alloy. Hall W. B., Jenkins A. E.), J. Nuclear Energy, 1955, **1**, № 4, 244—263 (англ.)

Механизм теплоотдачи от жидких металлов при их течении по трубам отличен от механизма теплоотдачи обычных жидкостей и газов благодаря высокой теплопроводности металлов, в связи с чем перенос тепла от металлов происходит преимущественно за счет теплопроводности, а не конвекции. Определение коэфф. теплоотдачи для жидких металлич. натрия (I) и натрий-калиевого сплава (22 вес.% Na) (II) проводилось при турбулентном и ламинарном движениях по кольцевым каналам теплообменника типа «труба в трубе» при т-ре до 400°. Теплообменник состоял из 3 концентрич. трубок. Эксперим. данные, графически представленные в координатах Nu-Pe, одинаково удовлетворительно совпадают для I и II. Обработка опытов проводилась по ур-нию Лиона (Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 1951, **47**, 75—79). Угол наклона кривой был получен несколько большим. В области ламинарного течения сделано наблюдение, что Nu понижается с понижением

Re. При проведении опытов было обнаружено неравномерное распределение т-р по сечению, вызванное, очевидно, незначительным эксцентриситетом труб, но которое, однако, имея заметное влияние при теплопередаче с низкими значениями Pr, позволяет оценивать полученные величины коэфф. теплоотдачи с точностью не более ±10%. Н. К.

8808. Теплоотдача от плоской наклонной пластины к стекающей по ней жидкостной пленке. Гарунн, Келли (Heat transfer design data inclined falling films. Garwin Leo, Kelly Emerson W., Jr), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, Part 1. 392—395 (англ.)

Исследована теплоотдача от плоской наклонной полированной пластины (П) к стекающей по ее поверхности пленке воды в области турбулентного течения. П изготовлена из латуни и характеризуется размерами: шириной 200 *мм*, длиной 760 *мм*, толщиной 19 *мм*; она является крышкой плоского ссуда, в который вводится греющий пар под давл. 0,35—0,5 *ати*. Для измерения т-ры в четырех различных точках П на глубине 0,8 *мм* заделаны медно-константановые термопары. Угол наклона П изменялся в пределах $\varphi = 0—90°$. Т-ра воды на входе и выходе измерялась двумя термометрами, помещенными непосредственно в потоке воды. Кол-во переданного тепла вычислялось по весовому расходу воды и изменению ее т-ры; при определении средней т-ры поверхности П использовались показания заделанных термопар. Опыты охватывают следующие значения переменных: весовая скорость Г = 2750 — 15000 *кг/час*. на 1 *м* ширины; Re = 2900 — 12 800; т-ра воды на входе 4,5—6°; т-ра воды на выходе 14—47°; кол-во передаваемого тепла 17 800—26 600 *ккал/час*; т-ра металлич. поверхности 34,8—64°; поверхность теплоотдачи 0,115—0,123 $м^2$; средняя логарифмич. разность т-р 23,5—37,5°; коэфф. теплоотдачи h = 4000—9350 *ккал/м² час град*. Опытные данные выражаются ур-нием: $h = 485 \times (\sin\varphi^{0,2})\ (Г)^{1/3}$; средние отклонения составляют ±7%. Результаты обработки данных сопоставлены с результатами, полученными другими авторами для вертикальных поверхностей и отмечено хорошее их совпадение. Ю. П.

8809. Изучение эффективной теплопроводности в зернистом слое. Яги, Кунии : 充塡層の有効熱傳導度に關する研究. 矢木榮, 國井大藏), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 12, 576—585 (япон.; резюме англ.)

На основании анализа большого числа опытных данных, полученных различными исследователями, и таких же допущений, какие были приняты Ранцем (Ranz W. E., Chem. Engng Progr., 1952, **48**, 247), выведены ур-ния, определяющие эффективную теплопроводность слоя насадки:

$$k_e / k_g = k_e^0 / k_g + (\alpha\beta)\,\mathrm{Pr}\cdot\mathrm{Re}_M = k_e^0 / k_g + (\alpha\beta)\,\mathrm{Pe}_M \qquad (1)$$

$$k_e^0 / k_g = (1 - \varepsilon)\,[k_g / k_S + \\ + (1/\varphi + D_p \cdot h_{rS} / k_g)^{-1}]^{-1} + \varepsilon D_p h_{rv} / k_g \qquad (2)$$

Здесь k_e — эффективная теплопроводность слоя насадки при наличии потока газа, k_e^0 — то же, но при отсутствии потока, k_g — теплопроводность газа, k_S — теплопроводность материала насадки, h_{rS} — коэфф. теплоотдачи за счет радиации между насадочными телами, h_{rv} — то же между пустотами в насадке, α — фактор, учитывающий смешение в осевом направлении, введенный Ранцем, β — отношение среднего расстояния между центрами слоев насадки к среднему диаметру насадочного тела D_p, ε — свободный объем насадки, φ — отношение эффективной толщины слоя пленки к среднему диаметру насадочного тела D_p, μ — вязкость газа. Ю. П.

8810. Математическая теория потока газа в пористой среде и связанных с ней распределений температуры. Бланд (Mathematical theory of the flow of a gas in a porous solid and of the associated temperature distributions. Bland D. R.), Proc. Roy. Soc. 1954, **A221**, № 1144, 1—28 (англ.)

Рассматривается поток газа через пористое тело при наличии разности т-р и теплообмена между ними. Обсуждаются распределения т-р как в газе, так и в пористом теле, в общем случае связанные друг с другом, и распределение скоростей газа в трехмерной нестационарной задаче. Выведено ур-ние теплопередачи; при этом постулировано обобщение закона Дарси, выражающее пропорциональность скорости потока газа градиенту давления, и использовано ур-ние состояния идеального газа, ур-ние непрерывности и эксперим. данные. Решение в явной форме получено лишь в частных случаях. В общем случае необходимо численное решение; в качестве примера оно проведено для потока с осевой симметрией. Аналитич. решение получено для случая периодически во времени меняющейся т-ры втекающего газа и постоянного потока массы. Указано на возможность приложения результатов к теории теплообменников и газовых турбин. А. А.

8811. Теплоотдача при кипении фреона-12 и аммиака. Данилова Г. Н., Мазюкевич И. В., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, № 9, 52—60

Приводятся результаты опытов по определению коэфф. теплоотдачи при кипении фреона-12 и аммиака в стальной трубке диам. 17 *мм*, обогревавшейся на высоте 276 *мм*. На основании сопоставления эксперим. данных с данными других исследователей, а также обобщенными зависимостями Г. Н. Кружилина и С. С. Кутателадзе, показана возможность применения ф-лы Г. Н. Кружилина к теплоотдаче при кипении аммиака. Коэфф. теплоотдачи для фреона-12 по результатам опытов в 2—3 раза больше полученных по ф-ле Г. Н. Кружилина. В интервале т-р кипения от —30 до 0° для фреона-12 рекомендуется применять ф-лу, полученную из опытных данных: $\alpha = 3{,}4\ g^{0,7}$, где α — коэфф. теплоотдачи и g — тепловой поток в *ккал/м² час*. В. К.

8812. Номограмма для определения толщины слоя теплоизоляции.— (Heat loss graph aids engineer in specifying most economical block insulation thickness.—), Industr. Heat., 1954, **21**, № 11, 2326, 2328, 2329 (англ.)

Составлена номограмма для выбора экономически целесообразной толщины слоя изоляции из минер. шерсти, которая охватывает следующие значения переменных: т-ра изолируемой поверхности 90—650°, толщина слоя изоляции 25—150 *мм*. С помощью номограммы определяют значение уд. теплопотерь и их стоимость. Приведен пример расчета. Ю. П.

8813. Воздухонагреватель с псевдоожиженным слоем твердых частиц. Яги, Мути (空氣予熱流動層. 矢木榮, 穆巖), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 11, 532—538 (япон.; резюме англ.)

Рассмотрен принцип действия воздухонагревателя (ВН) с несколькими слоями псевдоожиженных твердых частиц (песка), которые удерживаются на горизонтальных перфорированных тарелках и перемещаются с одной тарелки на другую по спец. вертикальным переточным трубам (аналогично движению жидкости в тарельчатой ректификационной колонне). ВН состоит из двух частей: в верхней происходит нагревание песка горячими продуктами сгорания, в нижней происходит нагревание воздуха, нагретым песком. Песок из нижней части подается на верх ВН для повторного использо-

XUM

вания. На основании нелинейных дифференциальных ур-ний, форма которых определяется условиями процесса (тепловыми балансами), а также ур-ний равновесия, предполагающих достижение идеального состояния на каждой ступени, дано общее решение задачи как без учета, так и с учетом радиационного теплообмена между смежными слоями частиц. Опыты для подтверждения теоретич. выводов не ставились. Ю. П.

8814. Простая установка для проведения опытов по охлаждению. Рау, Рау (Simple apparatus for refrigeration experiments. Rau M. A. Govinda, Rau M. G. Subba), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 7, 364—365 (англ.)

Для проведения опытов по охлаждению и нагреванию с помощью теплового насоса использована компрессионная установка домашнего холодильного шкафа, в которую внесены некоторые изменения. Испаритель и конденсатор выполнены в виде змеевиковых теплообменников типа «труба в трубе»; в кольцевом зазоре этих теплообменников протекает вода, которая нагревается в конденсаторе или охлаждается в испарителе. Приведены данные, характеризующие работу установки. Ю. П.

8815. Техно-экономический расчет холодильников. Ганч, Лацан-Сабо (Folyadékhűtők gazdaságos méretezése. Gáncs Lajos, Láczai Szabó Tibor), Magyar energia gazd., 1954, 7, № 12, 559—567 (венг.)

Рассмотрены различные способы утилизации отбросного тепла и отмечается целесообразность использования тепловой энергии, горячих конденсационных вод, получающихся на электростанциях в теплообменниках — утилизаторах. Приведены метод расчета поверхности жидкостных теплообменников и определения экономичности их применения, а также номограммы для ускорения расчетов. Предложенный метод расчета иллюстрирован числовыми примерами. С. К.

8816. Глубокое замораживание. Хольмберг (Djupfryst. Holmberg Carl-Bertil), Industria, 1953, 49, № 4, 33—41, 60, 72, 76 (швед.)

8817. Теоретические основы газовой холодильной машины. Кёлер, Йонкерс (Fundamentals of the gas refrigerating machine. Köhler J. W. L., Jonkers C. O.), Philips Techn. Rev., 1954, 16, № 3, 69—78 (англ.)

8818. Центробежная холодильная установка, используемая для вакуумной дистилляции и возгонки. Хасимото (眞空蒸溜, 昇華用回轉冷却器. 橋本光一), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 11, 564—565 (япон.)

8819. Основные принципы теплоизоляции в холодильной технике. Сапсфорд (Basic principles of heat insulation in refrigeration. Sapsford C. M.), Refrig. J., 1955, 7—8, Jan., 7, 8, 11—13, 15, 17, 18 (англ.)

Рассмотрены основные вопросы теплоизоляции холодильных камер, указаны применяющиеся изолирующие материалы, их свойства, а также способы защиты от их увлажнения. Ю. П.

8820. Экспериментальное исследование основных термодинамических свойств фреона-11. Павлова И. А. В сб.: Холодильн. техника, М., Госторгиздат 1955, 42—58

Исследованы свойства фреона-11 в области т-р от -50 до $+50°$ и найдены ур-ния, соответствующие эксперим. данным с точностью 0,5% и выше: для давления насыщ. паров, выраженного в *ama*, $\lg p = 10{,}4466 - 1995{,}85\,T^{-1} - 1{,}7697\cdot10^{-2}\,T + 0{,}1753\cdot10^{-4}\,T^2$, где T — т-ра в °K; для удельного об. жидкости $V' = 0{,}6518\,(1 + 1{,}5\cdot10^{-3}\,t + 3{,}7\cdot10^{-6}\,t^2 + 0{,}7\cdot10^{-8}\,t^3)$ *л/кг*, где t — т-ра в °C для скрытой теплоты испарения, $r = 6{,}2986\,(471{,}16 - T)^{0{,}374}$ *ккал/кг*. По полученным ур-ниям составлена таблица основных термодинамич. свойств фреона-11 в указанной области т-р с интервалом через 1°. А. Р.

8821. Дифтормонохлорэтан как новый агент для комплексного производства тепла и холода. Бадылькес И. С. В сб.: Холодильная техника. М., Госторгиздат, 1955, 35—41

Сравнительный анализ свойств различных фреонов применительно к использованию их в холодильных машинах при повышенных т-рах конденсации с одновременным получением горячей воды приводит к выводу, что наиболее эффективным для поршневых машин является CH_3CF_2Cl (фреон-142), имеющий $t_{кип} = -9{,}21°$ при 1 *ama*. На основании ранее предложенных автором зависимостей («Рабочие в-ва холодильных машин», Пищепромиздат, 1952) составлены ур-ния для определения давления насыщ. паров, уд. объемов, теплоемкости и теплосодержания насыщ. паров и жидкости, а также скрытой теплоты парообразования; приведены дополнительные расчетные данные о свойствах фреона-142 в области т-р от 30 до 80°. А. Р.

8822. Оросительные конденсаторы в холодильных установках с фреоном-12. Уэрт (Evaporative condensers in freon-12 refrigerating systems. Wert O. B.), Air Condit., Heat and Ventilat., 1955, 52, № 4, 85—89 (англ.)

Рассмотрены условия рационального расположения оросительного конденсатора в холодильных установках с фреоном-12, а также расположения других элементов: сборника жидкого фреона, сепаратора масла, змеевика переохладителя, продувочного вентиля. Указаны методы регулирования давления в конденсаторе, подачи воды, параллельного использования нескольких конденсаторов. Ю. П.

8823. Исправления к статье «Исследование применения малых холодильных машин в качестве тепловых насосов для получения горячей воды». Пильц (Berichtigung), Kältetechnik, 1954, 6, № 1, 7 (нем.) К РЖХим, 1955, 5038.

8824. Выпаривание и современные выпарные аппараты. Слейд (Evaporation and development of the modern evaporator. Slade Frank H.), Chem. Prod., 1953, 16, № 11, 427—432 (англ.) Обзор. Библ. 6 назв. С. К.

8825. Очистка от накипи поверхностей нагрева выпарных аппаратов в производстве тростникового сахара. Шмидт, Уиггин (Descaling of evaporator heating surfaces in cane sugar factories. Schmidt N. O., Wiggins L. F.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 5, 867—870 (англ.)

Очистка от накипи поверхности нагрева выпарных аппаратов для упарки р-ров тростникового сахара при помощи натриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (версин) дает удовлетворительные результаты и основана на способности этой соли давать водорастворимые комплексы с ионами Mg и Ca. Способ проверен в лабор. и производственных условиях (при очистке поверхности нагрева 560 $м^2$). Стоимость очистки вдвое превышает стоимость очистки существующими способами. В то же время быстрота и удобство очистки и устранение опасности повреждений аппарата, которые возможны при механич. очистке, а также коррозии, связанной с применением для очистки накипи соляной к-ты, являются положительной стороной данного способа. Кроме того при обработке р-ром соли ослабляется сцепление накипи с металлом и отпадающие куски накипи могут быть удалены без перехода их в р-р, что должно сократить расход соли. Указывается, что образование накипи можно предупредить путем добавки версина к сиропу в процессе его упарки. Н. К.

8826. Диффузия в продольном направлении в потоке жидкости, протекающем в кольцевом пространстве

между неподвижным внешним и вращающимся внутренним цилиндрами. Кроккевит, Хониг, Крамерс (Longitudinal diffusion in liquid flow through an annulus between a stationary outer cylinder and a rotating inner cylinder. Crockewit P., Honig C. C., Kramers H.), Chem. Engng Sci., 1955, 4, № 3, 111—118 (англ.; резюме франц.)

При протекании жидкости в кольцевом зазоре, образованном неподвижной наружной цилиндрич. поверхностью и вращающимся внутренним цилиндром, при определенных условиях наблюдается перемешивание в осевом направлении, которое может рассматриваться как кажущаяся диффузия в этом направлении. Причина этого явления заключается в образовании направленных вихрей в движущейся жидкости, которые при высоких скоростях вращения внутреннего цилиндра утрачивают определенную направленность и приводят к обычной турбулизации потока. Описана установка для исследования указанного явления, основным элементом которой являлись неподвижный цилиндр вн. диам. 90,4 *мм* и 127 *мм*, внутренний вращающийся стальной цилиндр, на поверхность которого наносился слой воска, после чего диаметр доводился до требуемой величины. Число оборотов вн. цилиндра плавно регулировалось. В кольцевой зазор снизу подавалась вода, расход которой измерялся ротаметром. К воде добавлялся конц. р-р NH_4Cl, подача которого осуществлялась во времени по определенному закону; в средней части цилиндров и вблизи от входа воды располагались кондуктометрич. ячейки, с помощью которых измерялась электропроводность жидкости. Установлено, что при $\bar{u}L/2D \gg 1$ (порядка 10 и выше) явление кажущейся диффузии в осевом направлении несущественно (u — средняя скорость жидкости в осевом направлении, *м/сек*, L — длина пути жидкости, т. е. высота вращающегося цилиндра, *м*; D — коэфф. диффузии, *м/сек*). При значениях $\bar{u}L/2D \ll 1$ кажущаяся диффузия в осевом направлении значительна. Полученные соотношения для колич. оценки этого явления нуждаются в уточнении и проверке. Ю. П.

8827. Разделение смесей методом высоковакуумной ректификации. Жаворонков Н. М., Малюсов В. А., Умник Н. Н. Методы и процессы хим. технологии, сб. 1, М.— Л. Изд-во АН СССР, 1955, 45—64

Исследование высоковакуумной ректификации в колоннах с насадкой (НК), с нагреваемыми и охлаждаемыми зонами (НОК), с вращающимся охлаждаемым ротором и нагреваемым кожухом (КОВР), а также с вращающимся ротором (КВР), являющимся турбулизатором фаз проведено на модельной системе дибутилфталат — дибутилазелаат при давлениях $P = 2—3$ *мм* рт. ст. и ниже. В НК диам. 14 *мм* и высотой 350 *мм* применена насадка в виде спиралей диам. 2—4 *мм* из нержавеющей проволоки диам. 0,2 *мм*. Перепад давления по колонне составил 1,76—3,1 *мм* рт. ст., поэтому она может применяться для разделения таких в-в, которые допускают давление паров 3—5 *мм* рт. ст. Высота колонны, эквивалентная теоретич. тарелке (ВЭТТ) зависит от размера насадки и составляет 1,06—2,14 *см*. НОК диам. 28 *мм* и высотой 1000 *мм* была разделена на 10 секций, каждая из которых включает нагреваемую и охлаждаемую зоны. Достигаемая степень разделения существенно не зависит от числа зон и в основном определяется тепловым режимом и материальными потоками в колонне; при определенных соотношениях потоков жидкой и газовой фаз кривая эффективности колонны проходит через максимум. Исследованная колонна имела ~5 теоретич. тарелок (ТТ) при $P = 0{,}1—0{,}8$ *мм* рт. ст. Ректификационная часть КОВР представляла обогреваемую стеклянную трубку диам. 38 *мм*, в которой со скоростью 1700 об/мин. вращалась пустотелая охлаждаемая трубка диам. 19 *мм* и длиной 60 *см* из нержавеющей стали. Эффективность колонны определена примерно в 7 ТТ, что соответствует ВЭТТ = = 8,6 *см*. Описаны 7 типов КВР, турбулизирующими жидкую и газовую фазы и распределяющие их по стенке колонны. Исследовано влияние скорости потоков, остаточного давления неконденсированных газов, числа оборотов ротора и эквивалентного диаметра канала между ротором и кожухом. Эффективность колонны этого типа выше исследованных ранее; ВЭТТ = 6—7 *см*. А. Р.

8828. Ректификация многокомпонентных смесей. Эшая (Rectification of multicomponent mixtures. Eshaya A. M.), Chem. Engng Sci., 1955, 4, № 2, 85—96 (англ.)

На основе допущения о постоянстве относительных летучестей компонентов и флегмового числа выведены ур-ния, позволяющие непосредственно определять аналитич. путем состав на любой тарелке в укрепляющей и в исчерпывающей частях колонны, а также находить миним. число тарелок. Состав x_n на n-й тарелке укрепляющей части $x_n = x_f E_1 + [x_d (P_r - 1)/P_r] E_2$ соответственно состав на m-й тарелке исчерпывающей части. $x_m = x_w E_1 + [x_w (P_S - 1)/P_S] E_2$, где x_f, x_d, x_w — конц-ии легколетучего компонента в питании, дистиллате и кубовой жидкости, P_r и P_S — тангенс угла наклона рабочей линии для укрепляющей и исчерпывающей части колонны, E_1, E_2 — коэфф., являющиеся функцией отношения равновесных конц-ий компонента в паровой и жидкой фазах, флегмового числа и числа тарелок (n). Значения E_1 и E_2 приводятся в таблицах для $n = 1 \div 10$. Предложенный метод расчета проиллюстрирован примером определения состава на заданной тарелке колонны, причем результаты хорошо совпадают с данными, полученными путем обычного ступенчатого расчета по Рабинзону и Джиллиланду. Приведен также пример определения миним. числа тарелок колонны. Автор считает, что предложенный метод значительно ускоряет и упрощает расчеты, несмотря на то, что он требует для получения окончательных результатов решения подбором. В. Р.

8829. Разделяющая способность коксовой насадки. Йосида, Коянаги (Fractionating efficiency of coke packings. Yoshida Fumitake, Koyanagi Tetsushi), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 4, 711—714 (англ.)

Изучено разделительное действие насадок из гранулированного кокса при ректификации смесей этиловый спирт — вода и бензол — дихлорэтан в условиях полного возврата флегмы. Насадка из кускового кокса средним диам. 15 и 25 *мм* испытывалась в 2 колоннах диам. 100 и 150 *мм* при высоте слоя 1 *м*. Мелкая насадка (средний диам. 4,4 *мм* и 5,5*мм*) испытывалась в стеклянной колонне диам. 25,4 *мм* при высоте слоя 1120 *мм*. Параллельно испытаны насадки из керамич. колец Рашига размером 15×15 *мм*, седлообразная размером 6 *мм* из проволочной сетки и одновитковые проволочные спирали диам. 2,5 *мм*. Установлено, что эффективность коксовой насадки выше, чем колец Рашига, а для мелких размеров приближается к эффективности лучших металлич. насадок. Статич. удерживающая способность коксовых насадок высока, что невыгодно при периодич. ректификации, но несущественно при непрерывном процессе; динамич. удерживающая способность не так резко отличается от значений, свойственных обычным насадкам. Максим. эффективность насадки достигается при скоростях пара, близких к захлебыванию колонны. Низкая стоимость насадки из

кокса определяет перспективность ее применения.
Ю. П.

8830. Устройства для стока жидкости с колпачковых тарелок. Броддус, Морс, Хантингтон (How to drain bubble-cap columns. Broaddus J. E., Morse A. J., Huntington R. L.), Petrol. Engr, 1955, **27**, № 2, C-38 — C 40 (англ.)

Для стока жидкости с колпачковых тарелок при прекращении работы колонны выполняют дренажные отверстия небольшого диаметра. Экспериментально изучена зависимость между диаметром дренажного отверстия, временем стекания жидкости и высотой сливного патрубка на тарелке. Опыты проводились с различными жидкостями, вязкость которых $\mu = 0{,}96 \div 80$ *спуаз*, а плотность $\rho = 0{,}84 \div 12$ *г/см*^{3}. Установлена зависимость: $(\theta\rho / \mu^{0{,}12})\ (d/h)^{1{,}2} = f(N)$, которая выражается прямой и может быть использована при проектировании колонн с колпачковыми тарелками. В приведенном соотношении: θ — время стекания жидкости после остановки колонны, выраженное в минутах на единицу площади свободного сечения колонны; d — диам. дренажного отверстия и h — высота сливного патрубка на тарелке; N — число тарелок.
Ю. П.

8831. Распылительная сушка. Эберт (Zerstäubungstrocknung. Ebert A.), Techn. Rundschau, 1954, **46**, № 8, 9—10 (нем.)

Приведены краткий обзор принципов и областей применения распылительной сушки и дано описание воздушной распылительной сушилки, снабженной пленочным испарителем для предварительного концентрирования высушиваемого продукта, что позволяет уменьшить длительность соприкосновения чувствительного к высоким т-рам материала с горячим воздухом в сушилке и повысить экономичность сушки. Сушилка снабжена вращающимся распыливающим диском ($n \cong$ $\cong$ 1500 об/мин), снабженным бесступенчатым электрич. регулятором числа оборотов.
И. С.

8832. Эрозия при плавлении и испарении. Берман (Erosion by melting and evaporation. Berman Kurt), Trans. ASME, 1954, **76**, № 3, 397—405 (англ.)

Исследована эрозия льда, ацетофенона и *p*-дихлорбензола при их плавлении и испарении. Испытуемые образцы цилиндрич. и конич. формы помещались в канал и подвергались воздействию воздушного потока (скорость до 15 *м/сек* при т-ре от 19 до 42°). Продолжительность экспериментов со льдом составляла от 9 до 39 мин, с *p*-дихлорбензолом до 7 час. Изменение диаметра образца на определенных расстояниях (X) от его вершины фиксировалось с помощью фотоснимков. Зависимость изменения диаметра Δd цилиндрич. образцов льда от X представлена в логарифмич. координатах. Одновременно выявлена зависимость $d\Delta = f(\mathrm{Re})$. Установлено, что образующаяся на поверхности образца жидкая пленка движется вдоль образца параллельно воздушному потоку, причем пленка настолько тонка, что не оказывает влияния на теплопередачу. Диффузия и теплопередача совершаются одновременно, причем отмечен эффект их взаимовлияния. Зависимость между критериями Nu и Re для цилиндрич. образцов в пределах Re от 50 000 до 100 000 в начальной стадии эрозии $\mathrm{Nu} = 0{,}37\ \mathrm{Re}^{0{,}5}$ и в конечной $\mathrm{Nu} = 0{,}42\ \mathrm{Re}^{0{,}5}$. Для конич. образцов (конус 12°) $\mathrm{Nu} = 0{,}48\ \mathrm{Re}^{0{,}5}$. Соответствующая зависимость приведена между критериями St (Стэнтона), Ta (Тейлора), Sc (Шмидта) и Re.
Н. К.

8833. Вибрационный помол — новое достижение советской техники. Гвоздарев И., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1955, № 5, 6—11

При тонком помоле экономичность и производительность распространенных в пром-сти мельниц (напр., шаровых) резко снижается. Сконструированные спец. конструкторским бюро Министерства пром-сти строительных материалов СССР вибромельницы позволяют доводить тонну помола до микронов и долей микрона, обеспечивают равномерность измельчения материалов самой различной твердости и отличаются достаточной производительностью и экономичностью. Тонкое и сверхтонкое измельчение в вибромельницах придает многим материалам новые свойства и позволяет интенсифицировать многие технологич. процессы. Подробно рассмотрены перспективы применения вибрационного помола в пром-сти строительных материалов и др. Отмечаются, в частности, широкие возможности эффективного использования вибропомола в хим. пром-сти: для получения компонентов с развитой поверхностью, что будет способствовать в ряде случаев протеканию р-ций без участия катализаторов, при более низких т-рах и давлениях; для помола красителей, в произ-вах пластмасс, ядохимикатов и др.
И. С.

8834. Магнитный рециркуляционный классификатор. Ро (The magnetic reflux classifier. Roe Lawrence A.), Mining Engng, 1953, 5, № 3, 312—315 (англ.)

Из обычных лабор. методов определения необходимой степени измельчения магнетитовых руд наиболее применимыми при работе с мелко измельченными материалами являются методы флотации и магнитной флокуляции. Однако и эти методы несовершенны: при флотации в пену с двуокисью Si уходят мелкие частицы магнетита, а при обычной магнитной флокуляции в трубке Девиса частицы, содержащие всего только 10—20% магнетита, притягиваются к магнитным хлопьям; при увеличении же скорости воды наряду с более полным выносом среднего продукта выносится также и магнитный материал. Этих недостатков не имеет трубчатый лабор. магнитный классификатор со стесненным падением измельченного материала и с регулировкой интенсивности магнитного поля. Этот прибор позволяет выделять средний продукт по фракциям. Выделенные фракции могут быть вновь присоединены к восходящему потоку воды в классификаторе для более точного определения. В нижней части трубки помещен электромагнит переменного тока для диспергирования смеси. Описаны схема прибора и процедура его испытания; на основании результатов работ с таконитом показана его высокая эффективность.
Е. Х.

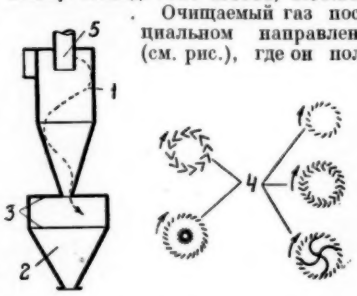
8835. Гранулирование порошков и пыли в барабанах. Тиммерманс (Granulation des poudres et poussières au tambour. Timmermans L.), Mécanic, 1954, № 11, 15—17 (франц.)

Описан метод гранулирования сажи (применяемый и для других порошковых материалов), заключающийся в том, что порошковая сажа в смеси с некоторым кол-вом уплотненных зерен сажи, «зародышей» (3), загружается во вращающийся барабан, в результате чего 3 укрупняются за счет налипания порошка и превращаются в гранулы. При увеличении числа 3 ускоряется гранулирование, упрочняются сами гранулы, но уменьшается их размер. При увеличении кол-ва порошковой сажи прочность гранул уменьшается. Причиной гранулирования в условиях такого перемешивания в барабанах является взаимное энергетич. действие частиц, согласующееся с теорией силовых полей на поверхностях частиц. Это энергетич. действие обычно очень незначительно и без труда нарушается механич. воздействием при смешивании или пересыпке. В некоторых случаях сила сцепления оказывается значительной, что объясняется возможностью соприкосновения друг с другом частиц с особо большой поверхностной активностью, в особенности, если ослабляется действие антагонистичных сил (уменьшение скорости перемешивания, уменьшение толщины пленки газа на

частицах порошка под действием вакуума или нагрева). Гранулирование может произойти также и без З. Положительное действие последних объясняется их большей массой (дающей более сильный удар) и благоприятной ориентацией частиц порошка, происходящей при движении З в порошке. Решающими факторами для этого процесса являются скорость вращения, степень загрузки барабана и кол-во З. Е. Х.

8836 Д. Исследование структурно-механических свойств влажных материалов в процессе сушки. Л е п и л к и н а Л. А., Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищевой пром-сти, М., 1955

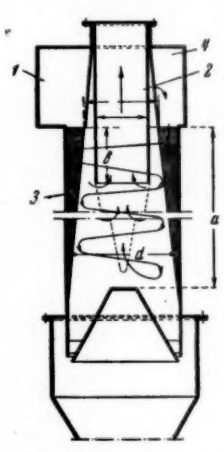
8837 П. Циклоны. К о л к (Cyclones. K o l k H e n d r i k v a n d e r) [Bureau van Pongeren N. V. Heemstede]. Канад. пат. 498981, 5.01.54



Очищаемый газ поступает в тангенциальном направлении в циклон *1* (см. рис.), где он получает вращательное движение, после чего направляется в бункер *2* для отделения от пыли. Внутри *2* в зоне *3* установлены диски *4* специального профиля для направления газа после освобождения его от пыли в выходную трубу *5*. А. Б.

8838 П. Труба для удаления очищенного газа из циклона. Д и т р и х, Ю н г е, Ф л у г м а х е р (Utloppsrör för rengas vid cyklonavskiljare. D i e t t r i c h O., J u n g e G., F l u g m a c h e r A.) [Klöckner-Humboldt-Deutz A.-G.]. Швед. пат. 146372, 27.07.54

Патентуется центробежный пылеотделитель с тангенциальным вводом *1* для запыленного газа и центральной трубой *2* для удаления очищенного газа. Пылеотделитель имеет цилиндрич. кожух *3*, длина которого в несколько раз превосходит его диаметр, и отличается тем, что *2* опущена ниже края *1* на расстояние, примерно, равное ее диаметру. *2* окружена конич. колпаком *4*, длина которого меньше длины *2*. Продолжение поверхности конуса *4* пересекает поверхность цилиндра *3* у его нижнего конца. К. Г.



8839 П. Способ мокрой очистки газов. Х о л ь м б е р г (Fremgangsmåte for våtrensing av gasser. H o l m b e r g T o r F j a l a r). Норв. пат. 84228, 13.09.54

Способ мокрой очистки, охлаждения и разделения газов при помощи трубы Вентури отличается тем, что жидкость впрыскивают в направлении газового потока со скоростью, равной скорости этого потока, чем предупреждают потерю напора. Впрыскиваемая жидкость может быть р-рителем одной или нескольких компонент газовой смеси и служить для ее разделения. Впрыскивание производится при помощи сопел, установленных в узкой цилиндрич. части трубы Вентури, где скорость газа достигается 60—80 *м/сек*. Жидкость в сопло подается из общего кольцевого трубопровода. К. Г.

8840 П. Способ и аппарат для очистки газа (Procédé et dispositif pour la purification d'un milieu gazeux) [Aktiebolaget Svenska Flaktfabriken]. Франц. пат. 1076898, 2.11.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 1, 21—22 (франц.)]

Загрязненный газ распределяется по прямоугольной камере, орошаемой жидкостью, а затем проходит вертикальные сепараторы, у входа в которые он приводится во вращательное движение, напр. с помощью направляющих лопаток. Очищенный газ движется по направлению к оси сепаратора, а пыль и поглощающая ее жидкость направляются к периферии сепаратора и удаляются из него. Г. Р.

8841 П. Способ отделения следов жидкостей, увлеченных парами или газами. О б е р, П р у, Ш м и т (Procédé de séparation des traces de liquides entraînés par des vapeurs ou des gaz. A u b e r t M a r c e l, P r o u x J e a n C., S c h m i t J a c k) [Esso Standard]. Франц. пат. 1075082, 12.10.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 1, 21 (франц.)]

Следы жидкости отделяются от пара в слое металлич. стружки, расположенном таким образом, чтобы насколько возможно предотвратить засорение слоя. Г. Р.

8842 П. Водяной сепаратор. Р и д (Water separator. R e i d L a u r a n c e S.), Пат. США 2681150, 15.06.54

Патентуется сепаратор для отделения воды из ее смеси с жидкими углеводородами (У), состоящий из верхнего и нижнего удлиненных горизонтальных резервуаров (Р), соединенных трубами. Смесь поступает с одного конца верхнего Р, имеющего устройство для эффективного отделения газа центробежным способом. Жидкость из нижней части верхнего Р сливается по опускной трубе в нижний Р, а отделенные У поступают по подъемной трубе в верхний Р для смешения с углеводородным газом. Верхний Р имеет поперечную перегородку между подъемной и опускной трубами для того, чтобы предотвратить смешение отделенных У с исходной смесью. Газообразные и жидкие У удаляются из верхнего, а вода — из нижнего Р. А. М.

8843 П. Электрофильтр. Р и ч а р д с о н (Electrostatic precipitators. R i c h a r d s o n E a r l L.) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 506531, 12.10.54

Запатентован электрофильтр (Э), представляющий собой многоячейковый электростатич. воздухоочиститель с раздельными зонами ионизации и осаждения взвешенных в воздухе частиц пыли. Конструкция Э отличается тем, что для облегчения выемки каждой отдельной ячейки его (напр., с целью ее промывки), составные элементы ячейки — ионизатор и осадитель — устанавливаются на общем поддерживающем каркасе Э без особого крепления, лишь с помощью системы шпилек (трубок) и направляющих гнезд. Ю. С.

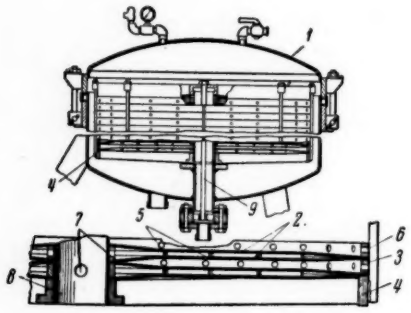
8844 П. Усовершенствование электрофильтров (Perfectionnements aux précipitateurs électrostatiques) [Cie Pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz]. Франц. пат. 1074075, 1.10.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 1, 21 (франц.)]

Запатентован трубчатый электрофильтр, предназначенный для очистки газа от взвешенных в нем капельно-жидких частиц. Аппарат отличается тем, что пакет осадительных труб укреплен между двумя трубными решетками, из которых нижняя является перфорированной. Подлежащий очистке газ подается в междутрубное пространство, откуда через отверстия в перфорированной трубной решетке попадает в осадительные трубы. Ю. С.

XUM

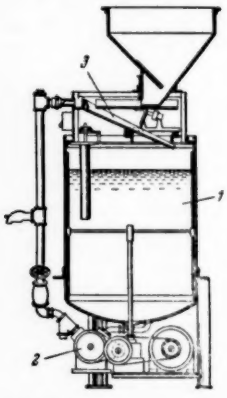
8845 П. Фильтрпресс. Краклауэр (Pladefilterapparat. Kracklauer Aloysins Charles). Дат. пат. 78230, 11.10.54

Фильтрпресс (см. рис.), состоящий из набора параллельно соединенных фильтровальных элементов, находящихся внутри цилиндрич. корпуса *1*, в котором поддерживается избыточное давление. Каждый фильтровальный элемент состоит из двух круглых перфорированных плит *2*, образующих линзообразную камеру и покрытых фильтрующей перегородкой (ФП). Смежные элементы отделены друг от друга дистанционными кольцами, а края зажаты между нажимными кольцами *3*. Набор элементов укреплен на упорной плите *4*. Между плитами каждого элемента установлены дистанционные перегородки *5*. Суспензия поступает из корпуса через отверстия *6*, фильтрат проходит через ФП и отверстия плит *2* в камеры и выходит через отверстия *7* в центральный канал *8* фильтрпресса. Конструкция отмечается простотой крепления набора элементов, которое осуществляется одним стяжным болтом *9* и надежностью уплотнения ФП с помощью нажимных колец. К. Г.



8846 П. Аппаратура для управления процессом смешения жидкости. Ульман (Liquid mixture control apparatus. Ulman Fred E.) [Triangle Package Machinery Co.]. Пат. США 2674256, 6.04.54

Патентуется смесительный агрегат (см. рис.), состоящий из резервуара *1*, циркуляционного центробежного насоса *2* и смесительной камеры *3*, в которой установлено гидравлич. сопротивление, препятствующее свободному сливу жидкости из камеры в резервуар. Агрегат снабжен двумя реле давления, управляющими подачей в смесительную камеру ингредиентов смеси по достижении в камере заданного давления. Насос и гидравлич. сопротивление обеспечивают протекание процесса смешения при давлении в несколько атмосфер. Р. Т.

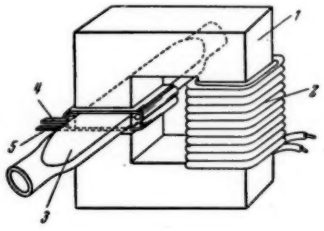


8847 П. Метод и аппарат для распыления плавких веществ. Креббер, Креббер (Method and apparatus spraying fusible substances. Krebber E., Krebber H. J.) [Krebber J. and O.]. Англ. пат. 725162, 2.03.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 4950, 1121 (англ.)]

Патентуется распылитель для вязких красок и смол, в котором для распыления и нанесения последних на поверхность употребляется горячий газ (напр. воздух,) нагреваемый электроспиралью и имеющий более высокую т-ру, чем краска или смола, поддерживаемые газом в нагретом состоянии при достижении ими покрываемой поверхности. Н. К.

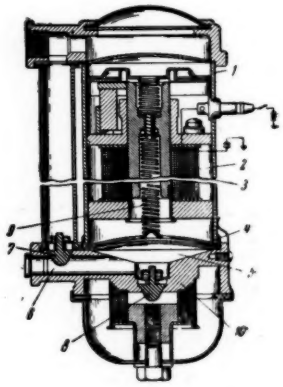
8848 П. Электромагнитный насос. Пулли (Electromagnetic pump. Pulley Oliver Owen). Пат. США 2686474, 17.08.54

Патентуется электромагнитный насос (см. рис.), состоящий из подковообразного сердечника *1* с катушкой *2*, между полюсами которого помещается сплюснутая труба *3*, причем она расположена таким образом, что магнитный поток пронизывает ее в направлении, перпендикулярном к проходящему через нее току. Для подвода тока к трубке она снабжена двумя электродами *4* и *5*. Насос может работать на постоянном или однофазном переменном токе. Р. Т.



8849 П. Насос с диафрагмой. Дикки (Diaphragm pump. Dickey John W.) [Bendix Aviation Corp.]. Пат. США 2673522, 30.03.54

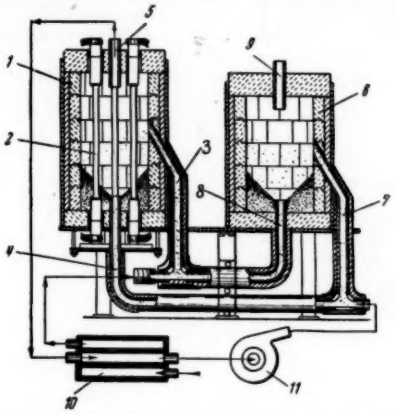
Насос (см. рис.) состоит из цилиндрич. корпуса *1*, закрытого крышками. В корпусе установлен электромагнит *2*, сердечник которого *3* соединен посредством пружины *9* с гибкой диафрагмой *4*, образующей с внутренней стенкой крышки *10* насосную камеру *5*. Жидкость поступает через всасывающий клапан *8* и вытесняется из насосной камеры по каналу *6* через нагнетательный клапан *7*. Р. Т.



8850 П. Нагреватель газа. Стоун (Gas heater. Stone H. Nathan) [Norton Co.]. Пат. США 2670425, 23.02.54

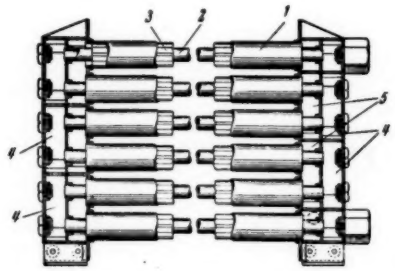
Электрич. нагреватель газа отличается тем, что теплоносителем являются твердые частицы, вследствие чего при циркуляции газа и твердых частиц нагретый газ не приходит в соприкосновение с нагревательными элементами сопротивления. Первая, футерованная тугоплавкой кладкой, камера *1* (см. рис.) имеет электрич. нагреватели сопротивления *2* и три трубы: для вдуваемой газовзвеси *3*, для удаления нагретых частиц *4* и для выхода газа *5*. Вторая футерованная камера *6* имеет аналогичные трубы *7*, *8* и *9*; трубы *3*, *4*, *7* и *8* также футерованы. Схема включает рекуператор *10* и газодувку *11*. Газ через рекуператор и трубу *3* направляется в камеру *1*, увлекая частицы, поступающие по трубе *8*. В камере частицы отделяются, а газ газодувкой нагнетается в камеру *6*, увлекая при этом

горячие частицы, поступающие по трубе *4*, и нагреваясь от них. Горячий газ удаляется по трубе *9*. А. Р.



8851 П. Холодильная система с многоходовым теплообменником. Болинг (Refrigeration system with multiple fluid heat transfer. Boling Cecil) [The Heat-X-Changer Co., Inc.]. Пат. США 2658358, 10.11.53

Теплообменник образован рядом трубчатых элементов, типа «труба в трубе» расположенных в вертикальной плоскости. Каждый элемент состоит из двух концентрических труб — *1* и *2*. На внутренней трубе *2* выполнены продольные ребра *3*. Направление потоков осуществляется в особых коробках *4* и *5*, в которые соответственно открываются концы внутренних и наружных трубок. Ю. П.

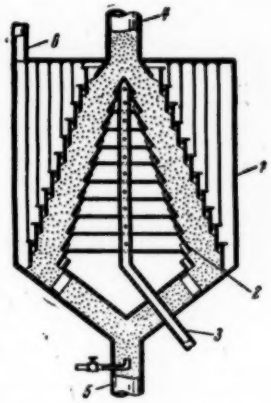


8852 П. Способ регенерации отработанного гранулированного адсорбента. Пейн (Method of regenerating spent adsorbent particles. Payne John Walter) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Канад. пат. 502420, 11.05.54

Частицы отработанного адсорбента, применяющегося при перколяции нефти, содержат нефтепродукты. Для регенерации адсорбента производят сжигание этих продуктов в псевдоожиженном состоянии в токе воздуха. Зона сжигания образуется рядом вертикальных трубок, внутри которых движутся противотоком регенерируемый адсорбент и воздух; наружная поверхность трубок омывается жидкостью, т-ра которой поддерживается на уровне между максим. и миним. т-рами горения, что предупреждает разрушение частиц адсорбента под влиянием температурных напряжений. Ю. П.

8853 П. Аппарат и метод для контактирования твердых частиц с газом. Мак-Клур (Apparatus and method for contacting solids with gases. McClure William L.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2671057 2.03.54

Аппарат (см. рис.) состоит из сосуда *1* и конуса *2*, имеющего стенки в виде жалюзи. Газ поступает внутрь *2* по трубе *3* и через жалюзи попадает в контактирующую зону, куда в виде плотного слоя поступают также твердые частицы через входное отверстие *4*. Угол наклона стенок *2* к горизонтали больше статич. угла трения твердых частиц. В нижней части сосуда расположено выходное отверстие *5* для твердых частиц, а в верхней части — выходное отверстие *6* для газа. С. К.

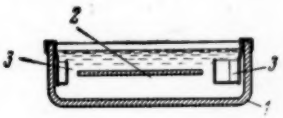


8854 П. Процесс и аппарат для каталитической обработки потоков. Патни (Process and apparatus for catalytic treatment of fluids. Putney David H.) [Stratford Engineering Corp.]. Канад. пат. 505514, 31.08.54

Предложен процесс обработки газов (Г) при взаимодействии с твердыми частицами распыленного катализатора (К). Уровень распыленного слоя К и унос их Г поддерживается и предупреждается соответственно созданием над зоной контактирования слоя направленных в разные стороны завихрений, в которых под влиянием центробежной силы К отделяются от Г. Аппарат представляет вертикальный реактор, имеющий раздельные, отстоящие друг от друга по высоте вводы К и Г, отвод отработанного газа и сепаратор взвеси К в Г, смонтированный в верхней части и состоящий из большого числа открытых с концов трубок. Над трубками располагается пропеллер, создающий местные завихрения. Н. П.

8855 П. Способ получения звуковых волн в жидкостях и применение их для очень быстрого увлажнения веществ, погруженных в жидкость. Масса (Apparatus and method for the generation and use of sound waves in liquids for the high-speed wetting of substances immersed in the liquid. Massa Frank). Пат. США 2702260, 15.02.55

В резервуаре *1* (см. рис.), заполненном жидкостью, установлена двигающаяся пластина *2*. Звуковой генератор (Г) с помощью пластин *3*, расположенных под прямым углом к *2*, возбуждает волны на обеих ее поверхностях, благодаря которым увеличивается интенсивность и скорость увлажнения в-в, погруженных в *1*. Г возбуждает колебания, превышающие 15 000 циклов в секунду, и его расход мощности составляет 0,7—7 *вт/см*^{2}. А. Б.



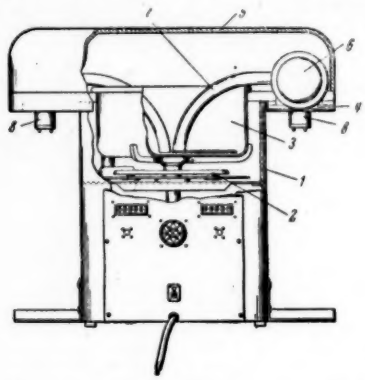
8856 П. Нитрационный аппарат. Франа, Кеплингер (Nitration apparatus. Franz Arvel O., Keplinger Orin C.) [Olin Industries, Inc.]. Канад. пат. 498297, 8.12.53

Предложен нитрационный аппарат непрерывного действия, состоящий из: а) сосуда, образованного двумя вертикальными цилиндрами, соединенными внизу

несуженным переходом; б) мешалок в каждом цилиндре с лопатками на различных уровнях, причем наклон лопаток мешалки на одном уровне противоположен наклону лопаток на другом уровне; г) приспособления для регулировки т-ры р-ции; д) входа для реагентов в одном конце аппарата и выхода для продуктов р-ции с другого конца. Е. Х.

8857 П. Аппарат для плавления и розлива. У и к е с б е р г (Melting and dispensing apparatus Wickesberg Alfred W.). Пат. США 2646189, 21.07.53

Аппарат (см. рис.) для плавления и розлива твердых в-в состоит из теплоизолированного корпуса *1*, к



верхней части которого приварена кольцевая полка *4*. Поверх полки и корпуса расположена съемная крышка *5*. Внутри *1* размещен плавильный чан *3*, расположенный над греющими элементами *2*. На *4* смонтировано разгрузочное устройство, состоящее из насоса *6*, питающей трубы *7* и выходного патрубка *8*. Все устройство расположено внутри обогреваемого *1*, что предотвращает возможность застывания плава в трубопроводах и насосе. Н. П.

См. также: Процессы: тепловые 6301; массопередачи 6290, 6291, 6548.

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

8858. Работа отдела контрольно-измерительных приборов.— (Functions of an instrument department.—), Gas J., 1955, **283**, № 4805, 41—44 (англ.)

Описывается опыт работы Центрального отдела контрольно-измерительных приборов Юго-западного газового управления (США) по установке приборов газового контроля, уходу за ними, ремонту и поверке, обучению персонала и разработке новых приборов. В. Р.

8859. Применение вычислительных машин для расчета кинетики реакций. Джи, Линтон, Мейер, Рейнс (Use of computers in kinetic calculations. Gee R. E., Linton W. H., Jr, Maier R. E., Raines J. W.), Chem. Engng Progr., 1954, **50**, № 10, 497—502 (англ.)

Для изучения кинетики некаталитич. газовой р-ции в неадиабатич. и неизотермич. трубчатом реакторе была применена электронная вычислительная машина (ВМ) «Вихрь» Массачузетского технологич. ин-та. Дифференциальные ур-ния в частных производных были составлены без всяких упрощающих предположений. Благодаря этому ВМ полностью заменяла опытную установку, кроме того на ней можно было проверять самые опасные режимы. В результате был найден режим, дающий увеличение производительности установки на 25%, который был немедленно с успехом осуществлен на действительной установке. Каждое решение получалось за 60 сек., вся программа испытаний из 50 режимов потребовала 42 часа вместо 20 лет, которые необходимы вычислителю. Приведена система ур-ний в обычной (упрощенной) форме и в полной форме, использованной для ВМ. Описано приготовление программы для ВМ и представлены типичные кривые р-ции, полученные на ней. В. Р.

8860. Дифференциальный манометр для высоких давлений с индуктивным индикатором.— (Hochdruck-Differential-Manometer mit induktiver Abtastung.—), Arch. techn. Messen, 1955, № 232, 36—37 (нем.)

Описан U-образный дифференциальный манометр для рабочих давлений до 200 *атм* с поплавком и индукционной катушкой, передвигаемой вручную по измерительной трубке. По изменению тока в цепи катушки определяется положение поплавка внутри катушки и по линейке отсчитывается высота соответствующего столба жидкости. И. С.

8861. Водноплатиновые манометры. Перевезенцев И. Г., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1954, вып. 2, 274—279

Для электрич. передачи показаний U-образного манометра в центре обеих его трубок натягиваются платиновые нити, нагреваемые током. Изменение уровня воды в манометре изменяет т-ру этих нитей, нагревая одну и охлаждая другую нить. При этом соответственно изменяются их сопротивления. Эти нити включены в два плеча измерительного моста Уитстона, в диагонали которого включен гальванометр — вторичный прибор. Приведен расчет компенсации влияния изменений т-ры на показания прибора. Изменением формы сосудов манометра можно изменять характер шкалы прибора. Дана электрич. схема прибора. И. И.

8862. Мановесы. Деффе, Трапенье (Les balances manométriques. Deffet L., Trappeniers N.) Mem. artill. franc., 1954, **28**, № 4, 893—947 (франц.)

Описан принцип действия грузопоршневых манометров с неуплотненным поршнем. Даны теоретич. сведения по определению диаметра поршня и колонки, толщины слоя масла между поршнем и внутренней поверхностью колонки, эффективной площади поршня, а также сведения о разработке методов тарировки весов. Подробно рассмотрены вопросы выбора типа мановесов (с простым или дифференциальным поршнем), а также система балансировки (вращение поршня). К. Ш.

8863. Электронный вакуумметр Пирани. Литтинг (A Pirani gauge circuit. Litting C. N. W.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 3, 91—92 (англ.)

Для получения линейной шкалы показывающего вакуумметра Пирани с постоянной т-рой (РЖХим, 1953, 9211) применен германиевый диод, обладающий почти квадратичной характеристикой. Полной линейности при этом получить невозможно, так как напряжение на измерительном мосте V определяет давление по ф-ле $p = A(V^2 - V_0^2)$, где A и V_0 – постоянные, а выход германиевого диода пропорционален $(V - V_0)^2$. Бо́льшая линейность получается во второй схеме с германиевым диодом и балансным каскадом на двойном триоде 6SN7, обеспечивающей выход, пропорциональный $V^2 - V_0^2$. В качестве термосопротивления использована вольфрамовая спиральная нить лампы накаливания 60 *вт*, 110 *в*, длиной 4 *см* и холодным сопротивлением 12 *ом*. Электронная схема

состоит из двухкаскадного настроенного (1 *кгц*) усилителя, выход которого подан на вход через измерительный мост. Возникающие в такой схеме автоколебания поддерживают постоянный нагрев вольфрамовой нити. Приведены схемы с данными и эксперим. кривые, показывающие степень линейности обеих схем и влияние характеристик диодов. В. Р.

8864. **Расходомеры. Спинк, Хау** (Flowmeter Engineering. Spink L. K., Howe W. H.), Instruments and Automat., 1954, **27**, № 5, 783—787 (англ.)

Подробный обзор развития расходомерной техники.

8865. **Двойное сопло для измерения расхода.**— (Doppeldüsenrohr zur Durchflußmessung.—), Chem. Ingr Techn., 1955, **27**, № 2, 109 (нем.)

Фирма Bopp und Reuther (ГФР) стала выпускать для измерения расхода двойное сопло, обеспечивающее вдвое меньшую потерю давления, чем укороченная труба Вентури. Приведено фото дроссельного органа.

8866. **Электромагнитный расходомер. Бальдассини** (I misuratori di portata elettromagnetici. Baldassini Luciano), Misure e regolaz., 1955, **3**, № 1, 22—25 (итал.)

Описан электромагнитный расходомер фирмы Foxboro (США), состоящий из измерительной трубки с впаянными в нее электродами из нержавеющей стали или монель-металла и электромагнита. При перемещении в измерительной трубке проводящей жидкости в магнитном поле, перпендикулярном направлению потока, в соответствии с законом электромагнитной индукции Фарадея возникает э. д. с., пропорциональная скорости перемещения жидкости. Таким образом, э.д.с., снимаемая с электродов, пропорциональна расходу жидкости. Во избежание поляризации электродов рекомендуется питать электромагнит переменным током. При этом, однако, жидкость в трубке уподобляется обмотке трансформатора, т. е. в ней индуцируется ток вне зависимости от того, находится ли жидкость в движении или покоится. Этот эффект можно устранить с помощью фильтров, так как э. д. с., генерируемая переменным током, и э. д. с., возникающая при движении жидкости, отличаются по фазе на 90°. Для предотвращения блуждающих токов нужно следить за качественностью контактов и заземлением концов измерительной трубки. Напряжение питания следует стабилизировать. Показания прибора почти не зависят от величины электропроводности измеряемой среды и совсем не зависят от вязкости, плотности, характера потока и пр. По сравнению с дроссельными приборами сопротивление электромагнитного расходомера ничтожно, чем достигается экономия в расходе энергии на транспортировку материальных потоков. А. Н.

8867. **Определение состава промышленных газовых смесей. Кшетуский** (Przemysłowy pomiar składu mieszanin gazowych. Krzetuski Artur), Chemik, 1954, **7**, № 10, 289—291 (польск.)

Описание волюметрических газоанализаторов и методов отбора газовых проб, применяемых при анализе продуктов горения. С. Я.

8868. **Определение содержания твердых частиц в газе. Гилкинсон** (Determining suspended solids in gas. Gilkinson Robert W.), Gas Age, 1954, **114**, № 6, 31—34, 64, 66 (англ.)

Приведены схема, фотоснимки и описание прибора для непрерывного определения содержания твердых частиц в газе фотоэлектрич. методом. Анализируемый газ пропускается через движущуюся в трубке прибора ленту фильтровальной бумаги. С помощью фотоэлемента фиксируется цвет этой бумаги, по изменению которого определяется содержание твердых частиц в газе. Прибор испытывался на газе, состоящем из H_2, CO, CH_4 и содержащем сажу с размерами частиц 0,5—0,4 μ. Указано, что прибор может быть применен для определения содержания в газе пыли, смолы, окалины и т. п. В. К.

8869. **Опыт эксплуатации приборов для регистрации влажности газов по точке росы. 1. Общие условия установки и калибровки. Берд** (Operating experience with the bureau of mines dew point recorder. 1. General considerations on installation and calibration. Bird J. R.), Gas (Los Angeles), 1954, **30**, № 9, 118—120 (англ.)

Описан опыт эксплуатации 25 приборов для определения влажности газов, разработанных Горно-рудным управлением (США), установленных на газопроводе и контролирующих $5 \cdot 10^7$ *м*³ газа в день. Приборы помещены в спец. будки с хорошей вентиляцией непосредственно у точки отбора газа для анализа. В зависимости от давления газа, типа чувствительного элемента и т-ры термостатирования прибора имелись шкалы приборов: миним. 0,017—0,054 *г/м*³ (при давлении газа 64 *кГ/см*² и т-ре термостатирования 26°) и максим. 0,2—0,5 *г/м*³ (при давлении газа 35 *кГ/см*² и т-ре 38°) (РЖХим, 1955, 7758). Приведены образцы записи нормального и нарушенного режима, описаны основные случаи неполадок в приборах. Один прибор для периодич. измерений был смонтирован на грузовике. После 3200 *км* пути дефектов в приборе не обнаружено. И. И.

8870. **Турбовискозиметры. Лешек** (Turboviskosimetry. Lešek F.), Chem. prümysl, 1954, **4**, № 12, 465—466 (чеш.)

Описание турбовискозиметров, дающих точность измерения до 4000 *спуаз* в интервале до 60 000 и 200 000 *спуаз*. Е. С.

8871. **Новый метод непрерывного измерения вязкости. Тирьон** (Une nouvelle méthode pour la mesure de la viscosité en continu. Thirion B.), Mesures et contrôle industr., 1954, **19**, № 211, 787—791 (франц.)

Вискозиметр для непрерывного измерения вязкости потока жидкости состоит из погружаемой в измеряемую среду вибрирующей с ультразвуковой частотой металлич. пластинки и измерительного прибора, измеряющего величину волнового сопротивления среды, зависящего от ее вязкости. Описаны теория вискозиметра и конструкция лабор. и промышленного приборов. Шкала прибора 1—50 000 *спуаз* и может быть увеличена или уменьшена в 10 раз. Точность 2% для значений вязкости до 2000 *спуаз* и 5% для более высоких значений. Прибор может быть использован для регистрации и автоматич. регулирования вязкости. А. Н.

8872. **Измерение pH и титрометрия. Гудим** (pH measurement and titrimetry. Goudime P.), Metal Ind., 1955, **86**, № 9, 171—172 (англ.)

Показывающий pH-метр английской фирмы Electronic Instruments представляет собой 3-ламповый усилитель постоянного тока со сползанием ± 1 *мв*(0,02 ед. pH) за 24 часа. Полное использование точности усилителя обеспечивается применением измерительного прибора класса 0,2 с линейностью 2 *мв*(0,03 ед. pH) и чувствительностью 100 *μа* на 1 ед. pH. Другие особенности прибора: возможность в любой момент проверить состояние электродной системы по замеченному при нормализации отсчету; температурный компенсатор имеет две обмотки: одна включена в плечо моста и компенсирует сдвиг нуля, а вторая — в цепь обратной связи и компенсирует изменение масштаба шкалы. В приборах промышленного типа выходной сигнал с усилителя может быть подан на регулятор через электронный потенциометр или электропневматич. преобразователь. Стеклянные электроды выпускаются для т-р, превышающих 100°, для низких т-р (до —4°) и значений pH до 13. Дальнейшее развитие pH-метрии связано с примене-

нием динамич. конденсатора, обладающего при правильном конструировании исключительной стабильностью. Высокое входное сопротивление позволяет работать с электродами с сопротивлением >1000 *Ом*.
В. Р.

8873. Применение селенового фотоэлемента для контроля технологических процессов методом абсорбции рентгеновских лучей. Комовский Г. Ф., Никольский В. С., Воскресенская Л. А., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 5, 571—574

Приведена методика измерения интенсивности рентгеновских лучей в абсорбционном методе анализа двухкомпонентных смесей с помощью селенового фотоэлемента.
Г. К.

8874. Радиоактивность и обнаружение пожаров. Нахмиас (La radioactivité et la détection des incendies. Nahmias E.), Mem. artill. franç., 1954, **28**, № 3, 613—621 (франц.)

Описана система, сигнализирующая появление дыма в воздухе, состоящая из двух ионизационных камер с радиоактивными элементами, подключенными последовательно к источнику постоянного напряжения навстречу друг другу. Одна из них служит для обнаружения дыма, другая — для компенсации изменений давления и т-ры.
И. С.

8875. Элементы техники автоматического регулирования. Бон (Elementaire regeltechniek. Boon E. F.), Ingenieur (Utrecht), 1955, **67**, № 8, A79—A85 (голл.; резюме англ.)

Лекция для инженеров об основных понятиях теории автоматич. регулирования.
А. Н.

8876. Достижения в области техники автоматического регулирования. Лант, Янг (Progress review № 29. Instrumentation for process control. Lunt S. T., Young A. I.), I. Inst. Fuel, 1954, **27**, № 156, 39—46 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв.
И. Ф.

8877. Техника регулирования в резиновой и пластмассовой промышленности. Ланг (Die Regelungstechnik in der Gummi- und Kunststoff-Industrie. Lang Maximilian), Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 3, 120—121 (нем.)

Перечисляются основные типы применяемых в современной резиновой и пластмассовой пром-сти автоматич. регулирующих устройств (пневматич., электрич., гидравлич. и электропневматич.). Рассматриваются условия регулирования т-ры. Рекомендуется по возможности заменять регулирование т-ры регулированием давления.
Е. Ш.

8878. Автоматизация и газовая промышленность. Хесс (Automation and the gas industry. Hess Frederic O.), Industr. Heat., 1955, **22**, № 3, 546, 548, 550, 552, 554, 556, 558 (англ.)

Отмечена возрастающая роль автоматизации в процессах нефтепереработки и в газовой пром-сти. До второй мировой войны капиталовложения, связанные с автоматизацией и контролем технологич. процессов, составляли в США 1—3% общих капиталовложений в пром-сть, а в настоящее время они достигают 7—8% и продолжают быстро возрастать. На примерах, взятых из различных областей техники, показана роль автоматизации в увеличении выпуска продукции и снижении ее стоимости.
Ю. П.

8879. Регулятор уровня серной кислоты. Финалко Г. М., Костромитин Л. А., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1954, вып. 2, 257—258

Для регулирования уровня в сборниках серной кислоты разработан регулятор. Давление столба к-ты измеряется при помощи опущенного в нее колокола, соединенного трубкой с дифманометром спец. конструкции. Ртуть этого дифманометра образует короткозамкнутый виток трансформатора индукционного датчика. При изменении уровня в сборнике, а следовательно, и уровня ртути в дифманометре, изменяется импеданс датчика, и так как датчик включен в одно из плеч моста, изменяется ток в диагонали этого моста. На выходе моста через фазочувствительный выпрямитель включен контактный гальванометр, управляющий регулирующим клапаном через исполнительный моторный механизм типа ПР. Для стабилизации процесса регулирования между мостом и контактным гальванометром включен термич. изодром. Приводится принципиальная схема регулятора.
И. И.

8880. Изодромный регулятор концентрации окислов азота для производства серной кислоты башенным способом. Финалко Г. М., Костромитин Л. А., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1954, вып. 2, 259—263

Разработан колориметрич. газоанализатор для определения и автоматич. регулирования конц-ии окислов азота. Датчик газоанализатора дифференциального типа, т. е. анализируемый газ проходит через одну кювету прибора и после дальнейшего окисления газа — во вторую кювету. Таким образом, в первой кювете определяется содержание NO_2 в газе, а во второй — общее содержание окислов азота в газе. Контактный гальванометр регулятора может быть присоединен или в цепь катода усилительной лампы фотоэлемента первой кюветы, или между катодами обеих ламп. В последнем случае регулирование происходит по разности конц-ии NO_2 в обеих кюветах. Приведена принципиальная электрич. схема прибора. Указывается, что при регулировании по содержанию NO_2 в газе запаздывание измерения регулятора меньше, чем при раздельном определении окислов азота. Для получения изодромной характеристики регулятора в цепь контактного гальванометра включена термопара термич. изодромного устройства.
И. И.

8881. Простые пневматические регуляторы. Заутер (Einfache pneumatische Regelungen. Sauter Fr.), Schweiz., Bauzeitung, 1955, **73**, № 16, 230—234 (нем.)

Кратко описаны принципиальные схемы и устройство пневматич. регуляторов, пропорциональных и изодромных, а также электропневматического регулятора. Приведены схемы регулирования установок кондиционирования воздуха и увлажнения пара.
И. И.

8882. Пневматический регулятор типа Самсон. Де-Кюммерлин (Regolazione automatica pneumatica Samson. De Kümmerlin Luigi), Misure e regolaz., 1955, **3**, № 2, 69—72 (итал.)

Описан пневматич. дилатометрич. пропорциональный регулятор т-ры типа Самсон.
И. С.

8883. Усовершенствованное пневматическое регулирующее сопло. Цибольц (Eine verbesserte, pneumatische Steuerdüse. Ziebolz H.), Regelungstechnik, 1955, **3**, № 1, 22—23 (нем.)

Существенным элементом пневматич. регуляторов является сопло. Эффективное сечение его регулируется заслонкой, что позволяет изменять в определенном диапазоне давление за предварительным дросселем. Зависимость между давлением перед соплом и ходом заслонки нелинейна. Поэтому рабочий диапазон обычно ограничивают линейной частью характеристики. Однако в ряде случаев это неудобно. Указанный недостаток может быть устранен выполнением предварительного дросселя в виде форсунки или же расположением места отбора регулирующего давления в непосредственной близости от дросселя.
К. Ш.

8884. Качественный приборный воздух. Ханкисон (Instrument-quality air. Hankison Paul), Instruments and Automat., 1955, **28**, № 4, 625—627 (англ.)

Излагаются требования, предъявляемые к сжатому воздуху для пневматич. приборов, и способы осушки воздуха. И. И.

8885. Электронное регулирование производственных процессов. Его происхождение и применение. Часть I. Досон (Electronic process control. Its origin and application. Part I. Dawson H. C.), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 3, 94—98 (англ.)

Описана схема электронного регулятора, состоящего из датчика, измерительного устройства, задатчика, устройства для формирования импульса регулирования, электропневматич. преобразователя - позиционера и регулирующего клапана. Чувствительный элемент (поплавок, сильфон, трубка Бурдона и т. п.) механически связан через пружину с контактной системой датчика. При изменении регулируемой величины пружина, закручиваясь или раскручиваясь, замыкает контакты, управляющие смещением сетки усилительной лампы, вход которой шунтирован емкостью. Анодный ток воздействует на электромагнит обратной связи, компенсируя силу закручивания пружины датчика. Таким образом, сила анодного тока пропорциональна значению регулируемой величины. При установке в датчике вместо электромагнита ферродинамич. системы ток на выходе измерительного устройства пропорционален корню квадратному из отклонения регулируемой величины. Ток из измерительного устройства (0—30 *ма*) суммируется с током задатчика и попадает на первый каскад фотоэлектронного усилителя, где специальным делителем напряжения можно устанавливать степень пропорциональности регулятора в пределах от 2% до 600%. В сеточной цепи второго каскада усилителя включены дифференцирующие и интегрирующие RC контуры для получения предварения и изодромного действия. В этом же блоке находятся переключатель и устройство для ручного управления клапаном. Преобразователь-позиционер обеспечивает определенное положение клапана в соответствии с подаваемым током. Для получения больших усилий и больших ходов регулирующего клапана выпускается также электрогидравлич. преобразователь. Для регулирования т-ры вместо датчика применяется фотоэлектронный усилитель. И. И.

8886. Электронное регулирование. Часть II. Досон (Electronic controls. Part II. Dawson H. C.), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 4, 90—91 (англ.)

Несколько лет работы электронных регуляторов на нефтеперерабатывающих з-дах Канады и их котельных установках показали преимущества электронных перед пневматич. регуляторами. Описаны некоторые особенности электронной системы и регуляторов во взрывобезопасном исполнении. В. Р.

8887. Регулирование уровня жидкости с помощью электронных реле.— (The control of liquid levels with electronic relays.—), Philips Serv. Sci. and Ind., 1955, **2**, № 3, 17—20 (англ.; резюме франц., нем.)

Схемы регулирования уровня жидкости посредством опущенных в сосуд электродов. Когда жидкость доходит до электродов, замыкается цепь реле и выключается соответствующий насос. И. С.

8888. Электромагнитный разделитель потоков жидкостей в дистилляционных колоннах. Жид (Elektromagnetický rozdělovač výtoku kapalin u destilačních kolon. Žid J.), Chem. průmysl, 1955, 5, № 2, 86—87 (чеш.)

Прибор представляет собой электрич. реле, через определенное время переключающее направление потока жидкости. Е. С.

8889. Реле времени для холодильников. Моррисон (Time controls for refrigeration applications. Morrison Tom), Canad. Refrig. J., 1955, **21**, № 6, 25—26 (англ.)

Описан электромеханич. командный аппарат, применяемый для периодич. отогрева и удаления инея и льда, отлагающихся на теплообменных поверхностях автоматизированных холодильников, позволяющий менять продолжительность периодов охлаждения и отогрева в зависимости от условий работы холодильника. А. Р.

8890. Простой регулятор вакуума. Шпейзль, Соура (Jednoduchý regulátor vakua. Špejzl R., Šura O.), Chem. prumysl, 1955, 5, № 2, 87 (чеш.)

Регулирование вакуума с точностью до 2 *мм* рт. ст. достигается с помощью грузового регулятора прямого действия. Е. С.

8891. Настройка трехкомпонентного регулятора. Пессан (How to «tune in» a three-mode controller. Pessen D. W.), Instrumentation, 1954, **7**, № 3, 29—32 (англ.)

Пропорциональный регулятор с изодромом часто не дает желаемых результатов, поэтому большое применение находят регуляторы, обладающие тремя действиями: пропорциональным, изодромным и действием по производной. Эти регуляторы дают хорошие результаты для процессов с большими постоянными времени или с большим передаточным запаздыванием. Действие предварения имеет большое значение также для автоматич. пуска процессов, которые часто прерываются. В случае использования изодромного регулятора при автоматич. пуске имеет место перерегулирование, если же в регуляторе изодромное действие отсутствует, то процесс обладает остаточной неравномерностью. Использование действия по производной позволяет избегнуть перерегулирования при пуске и сохранить изодромное действие. Приводится процедура настройки трехкомпонентного регулятора, которая обеспечивает пуск без перерегулирования и хорошее качество регулирования после пуска. Для этого надо проделать следующее: выключить изодром и предварение и, уменьшая диапазон дросселирования, найти такое нижнее его значение, при котором возникают незатухающие колебания. Это значение обозначается через PB_u. После этого необходимо измерить период этих незатухающих колебаний Pu. Тогда настройки регулятора должны быть равны: зона пропорциональности = 5 (PB_u), время предварения $P_u/2$, скорость изодрома = $3{,}0/P_u$, где P_u и время предварения выражены в минутах. Отмечается, что для лучшей пусковой характеристики иногда бывает необходимо изменить немного время предварения. Это изменение на качество регулирования после пускового периода оказывает малое влияние. Нельзя думать, что рекомендуемые настройки обеспечивают наилучший процесс в любом случае. Даже в одном и том же объекте для различных возмущений могут понадобиться различные настройки. Но приведенные ф-лы дают простой метод настройки регуляторов, которые обеспечивают хорошую работу регулирующих систем в большинстве случаев. Г. О.

8892. Управление системой водяного охлаждения. Мак-Рейвен (Cooling water commander. Mc-Raven P. W.), Instrumentation 1953, **7**, № 1, 10—13 (англ.)

Автоматизировано управление оборотной охлаждающей водой. Установлены 4 автоматич. регулятора для поддержания постоянными pH воды, конц-ии ингибитора ($Na_2Cr_2O_7$), конц-ии растворенных твердых в-в и общего кол-ва воды в системе. Первый регулятор поддерживает pH воды в пределах от 6,5 до 6,8 путем добавления в воду H_2SO_4. Второй регулятор определяет содержание ингибитора при помощи фотоколориметрич. ячейки и поддерживает конц-ию $Na_2Cr_2O_7$ 250±5 миллионных долей. Третий регулятор измеряет электропроводность воды и управляет клапаном непрерывного сброса воды в канализацию. Последний регулятор до-

бавляет свежую воду по уровню в баке градирни. Все регуляторы пневматич. Ввиду большого расстояния между щитом управления, где находятся регуляторы (кроме регулятора уровня), и точками добавления H_2SO_4 и $Na_2Cr_2O_7$ на выходе этих регуляторов установлены пневмоэлектрич. реле, преобразующие сигналы регуляторов в электрич. импульсы, которые управляют числом оборотов насосов, подающих H_2SO_4 и $Na_2Cr_2O_7$. На щите управления приборы установлены в соответствующих местах мнемо-схемы. Там же помещены ручки для ручного управления и лампы сигнализации уровней В результате установки этих регуляторов ожидается значительное уменьшение коррозии металлич. частей вследствие непрерывной и правильной подачи ингибитора, увеличение срока службы деревянных частей (градирни) ввиду нормального pH воды при повышении эффективности холодильной установки вследствие уменьшения отложений внутри труб холодильника и уменьшение расхода свежей воды благодаря упорядочению сброса воды в канализацию. Система должна окупиться за 2 рабочих сезона. И. И.

8893. **Автоматическое регулирование температуры в отопительных системах на твердом топливе. Хикмотт** (Automatic temperature controls for solid fuel installations. Hickmott J. Russell), Combustion and Boilerhouse Engng, 1955, 9, № 4, 108—109 (англ.)

Примеры автоматич. регулирования т-ры в различных отопительных системах. И. С.

8894. **Автоматическое регулирование температуры прессформ для пластмасс. Штауднер** (Automatische Temperaturregelung von Preßwerkzeugen bei der Kunststoffverarbeitung. Staudner Ernst), Kunststoffe, 1955, 45, № 5, 213—214, (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Кратко описаны конструкция и схема электрич. двухпозиционного дилатометрич. регулятора т-ры и приведены соображения по выбору места установки чувствительного элемента в прессформе. И. И.

8895. **Первый нефтеперерабатывающий завод с электронными регуляторами. Стюарт** (First electronically controlled refinery. Stewart Leon), Instruments and Automat., 1954, 27, № 12, 1948—1950 (англ.)

В середине 1954 г. в США была пущена первая нефтеперерабатывающая установка, оборудованная электронными регуляторами фирмы Swartwout Co. Опыт работы подтвердил правильность выбора электронной системы вместо пневматической. Приведена схема. В. Р.

8896. **Автоматическое регулирование температуры в установке для пастеризации молока. Сантен** (Het automatisch regeln van de temperatuur in een melkpasteur met behulp van electronische apparatuur. Santen G. W. van), Ingenieur (Utrecht), 1955, 67, № 14, 0.51—0.55 (голл.; резюме англ.)

Кратко описана схема регулирования т-ры в установке для пастеризации молока. Для регулирования применены два электронных регулятора (Р), работающие от термометров сопротивления. Первый Р представляет собой обычный уравновешенный электронный мост регистратор с электрич. контактами. Этот Р воздействует на пневматич. трехходовой клапан при помощи двух электромагнитных клапанов. Второй Р — слепой, его шкала служит только для установления заданного значения. Р воздействует через усилитель и реле на электромоторный привод регулирующего клапана, установленного на линии греющего пара. Обратная связь подается от делителя напряжения на валу сервомотора. В линии обратной связи включен дифференцирующий контур RC, в результате чего Р приобретает изодромную характеристику. Указывается на трудности регулирования, возникающие от различных возмущений процесса. И. И.

8897 П. **Прибор для определения влажности ткани** (Apparatus for determining the moisture content of materials) [Bodenseewerk Apparate- und Maschinenbau G. m. b. H.]. Англ. пат. 715798, 22.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i455 (англ.)]

Прибор для измерения влажности ткани, отличающийся тем, что горячими спаями термостолбика измеряется т-ра осушающего воздуха, а холодные спаи этого столбика выполнены в виде пластин, находящихся в контакте с тканью. Измеряемая разность т-р является функцией влажности проходящей ткани. И. И.

8898 П. **Прибор для обнаружения дыма. Холл** (Smoke-detecting apparatus. Hall C. C.) [Kidde Co. Ltd W.]. Англ. пат. 704699, 24.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 7, ii2 (англ.)]

В прозрачные трубки, помещенные в затемненный ящик, и в сам ящик, имеющий окно для наблюдения и источник света, поступает исследуемый воздух, в котором при наличии дыма происходит рассеивание света и частицы дыма в ящике становятся видимыми. И. И.

8899 П. **Газоанализатор для анализа атмосферы нагревательных печей** (Furnace or like atmosphere indicators or recorders) [Cambridge Instrument Co., Ltd]. Англ. пат. 695740, 19.08.53

Газоанализатор для анализа содержания O_2 и H_2 в атмосфере нагревательных печей с применением моста Уитстона, два плеча которого являются элементами магнитного газоанализатора на O_2, а два других — элементами термокондуктометрич. газоанализатора на H_2. Анализируемый газ проходит через ячейки обоих приборов. Положительные отклонения прибора пропорциональны содержанию в газе O_2, а отрицательные — H_2. И. И.

8900 П. **Термостат. Дейвис** (Thermostatically-controlled enclosures. Davis N. R.) [Sunvic Controls, Ltd]. Англ. пат. 695631, 12.08.53

Термостат для холодных спаев термопар, нормального элемента или кварцевого резонатора отличается тем, что т-ра регулируется двумя биметаллич. элементами, из которых один реагирует на т-ру внутри термостата, а второй — на окружающую т-ру Второй биметаллич. элемент имеет дополнительную нагревательную обмотку, включенную последовательно с нагревателем термостата. Таким образом, ток нагрева термостата периодически прерывается. Резкий переброс контактов биметаллич. элементов достигается при помощи постоянного магнита. И. И.

8901. П. **Термоэлектрический тепломер. Ланге** (Termoelektrisk varmeforbrugsmåler. Lange Aage Langkilde). Дат. пат. 76398, 21.09.53

Термоэлектрический тепломер, измеряющий теплоотдачу радиатора центрального отопления, состоящий из датчика-термобатареи (Т) и электрич. счетчика, отличается тем, что Т содержит, по крайней мере, один термоэлемент, Т. Э. Д. С. которого на 1° разности т-р холодного и нагретого воздуха отличается от Т. Э. Д. С. других термоэлементов Т. Напряжение Т из одинаковых термоэлементов является величиной, кратной величине напряжения одного термоэлемента, но при замене одного или нескольких термоэлементов другими можно подобрать любое значение величины напряжения Т, кратное размерам радиаторов. К. Г.

8902 П. **Регулятор для обеспечения постоянного роста температуры. Кирххоф** (Temperaturregler zur Erziehung eines konstanten Temperaturanstieges. Kirchhof Siegbert) [Staatliche A.-G. der Gummiindustrie, «Kautschuk»]. Пат. ГДР 3856, 15.03.54

Патентуется регулятор т-ры для достижения равномерного возрастания т-ры во времени, предназначенный в основном для электрич. печей сопротивления. Регулирующая часть прибора состоит из контактного ртутного термометра с подвижным контактом, последний передвигается с определенной скоростью с помощью вращающегося магнита, который приводится в движение через фрикционную передачу от маленького синхронного моторчика с низким числом оборотов. Фрикционная передача устроена так, что передаточное число можно по желанию изменять и этим регулировать скорость передвижения подвижного контакта термометра, а следовательно, и скорость изменения т-ры. Чтобы т-ра не превышала допустимой величины, регулятор снабжен реле времени, которое отключает моторчик по достижению заданной т-ры. Н. К.

См. также: К.-и. приборы: контроль состава 7205, 7251; контроль общетехнич. параметров 7235, 7439, 7440

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

8903. Обследование Сарнии. Ньюбери (The Sarnia survey. Newbury B. C.), Canad. Chem. Process., 1955, 39, № 3, 60, 62, 64, 66, 68 (англ.)

В районе Сарния (Канада) имеется много хим. предприятий. Некоторые из них объединились на кооперативных началах с городскими властями в деле исследования промышленных загрязнений воздуха и воды. Кратко излагаются ход работы и некоторые из полученных результатов. И. С.

8904. Об опасности отравления трихлорэтиленом на пражских заводах химической чистки. Бардодей, Кривуцова (Riziko trichlorethylenu v pražských čistírnách. Bardoděj Zdeněk, Krivucová Marie), Českols. hyg., epidemiol. mikrobiol., imunol., 1955, 4, № 2, 90—94 (чеш.)

Конц-ия C_2HCl_3 в воздухе рабочих помещений в 10 раз превышает установленную в Чехословакии предельно допустимую норму (0,4 *мг/л*): в стиральном отделении 0,26—6,25 *мг/л* (средняя 2,54), в сушильном отделении 0,36—2,7 *мг/л* (средняя 1,05). Уже через 3 часа у рабочего наступает легкое «опьянение», сильная сонливость, которая не проходит и после работы. В моче найдена трихлоруксусная к-та, уророзеиновая р-ция в половине случаев оказалась положительной. В случае, если значительное снижение конц-ий C_2HCl_3 в воздухе рабочих помещений технически недостижимо следует организовать работу так, чтобы рабочий находился в них не более 1 недели в месяц. И. С.

8905. Отравление цинком и цинковыми солями. Мерлеведе (Vergiftiging door zink en zinkzouten. Merlevede E.), Pact, 1954, 8, № 6, 463—464 (голл.; резюме франц.)

Металлич. Zn не токсичен. Литейная лихорадка появляется при вдыхании воздуха, содержащего более 15 *мг* Zn на 1 *см*³. При хранении или кипячении воды, имеющей кислую или щел. р-цию в сосудах из оцинкованного Fe, образуются токсич. соли Zn, и потому такие сосуды не рекомендуются для воды. К. Г.

8906. Дерматозы у рабочих хлопчатобумажной промышленности. Исследование функционального состояния кожи. Чернелевский, Кадлубовский (Schorzenia skóry u robotników przem. Bawełnianego z uwzględnieniem stanu czynnościowego skóry. Czernielewski Antoni, Kadłubowski Rościsław), Przegl. dermatol. i wenerol., 1955, 5, № 2, 85—99 (польск.; реюме русс., англ.)

При обследовании рабочих хлопчатобумажной ф-ки больше всего дерматозов было обнаружено в красильном и отделочном отделениях. Первичные изменения кожи зависели от раздражающего действия главным образом щелочей и гипохлоритов при сенсибилизации кожи азокрасителями. Функциональные кожные пробы (дермографизм, способность нейтр-ции щелочей по Буркардту, устойчивость к щелочи, содержание жира в коже по Паукерту и др.) обнаружили у рабочих красильни и отделочного отделений снижение способности кожи к нейтр-ции щелочей. У тех рабочих, которые долгое время не имели дерматозов, нейтр-ция щелочи была быстрой, а продолжительность дермографизма короткой. Зависимости между содержанием жира в коже и ее способностью к нейтр-ции щелочей не было обнаружено, однако смывание кожи даже чистой водой эту способность снижало. Рекомендуется широко внедрять функциональные кожные пробы в практику заводских амбулаторий. И. С.

8907. Отравления хлорокисью фосфора. Вроневич (Zatrucia tlenochlorkiem fosforu. Wronewicz Z.), Med. pracy, 1955, 6, № 1, 23—26 (польск.; резюме русс., англ.)

Автором наблюдались подострые отравления $POCl_3$ 113 раз у 76 рабочих склада газовой продукции, цеха произ-ва трикрезилфосфата, цеха произ-ва $POCl_3$. Отравления ограничивались раздражением дыхательных путей, конъюнктивами (35 случаев), ожогами кожи (9 случаев). Полное выздоровление наступало через несколько дней. Описано также 5 тяжелых отравлений, наступивших после взрыва реактора (рабочие подвергались действию брызг и тумана $POCl_3$). Двое умерло в скором времени от шока, трое, перенеся шок, лечились несколько месяцев (ожоги лица, пневмония, помутнение роговицы). И. С.

8908. Токсичность и опасность для здоровья ракетных горючих и их окислителей. Кроп (The toxicity and health hazards of rocket propellants. Krop Stephen), Jet Propuls., 1954, 24, № 4, 223—227, 236 (англ.)

Описаны физ.-хим. свойства и токсичность ракетных горючих и их окислителей. Ракетное топливо: аммиак, анилин, спирты (этиловый, фурфуриловый и метиловый), гидразин и моторное топливо JP-4, состоит преимущественно из алифатич. и >25% ароматич. углеводородов; по внешнему виду топливо сходно с керосином и перегоняется в пределах 80—250°. Окислители: перекись водорода, жидкий кислород, красная дымящая азотная к-та. Б. Т.

8909. Защита от теплового излучения при пожарах. Пильц (Ochrana, proti sálavému teplu při požárech. Pilz Miroslav), Bezpečn. a hyg. prác., 1955, 5, № 4, 109—110 (чеш.)

Дано краткое описание различных типов защитной противопожарной одежды, изготовляемой из чистого, высококачественного асбеста или из химически обработанных тканей; для усиления защитного действия она иногда снабжается отражающим слоем Al-фольги или между нею и телом вдувается сжатый воздух. З. Б.

8910. Техника безопасности при агломерации. Седлачек (Bezpečnost práce v aglomeraci. Sedláček Mojmír), Hutník (Praha), 1955, 5, № 4, 116—117 (чеш.)

Опасность в агломерационных цехах грозит как со стороны ленточных конвейеров (ЛК) (увечья и ранения), так и со стороны пыльного воздуха (раздражения слизистых оболочек глаз и дыхательных путей). Для ее предотвращения нельзя чистить ЛК на ходу, надо носить соответствующую одежду, следить за исправностью сигнализации и т. д. ЛК должны быть оборудованы тормозами на уклонах и безопасными переходами. Лица, подверженные головокружениям, к работе на наклонных ЛК не допускаются. Должны быть приняты меры к удалению или устранению пыли, а рабочие в пыльных местах должны носить маски и респираторы, которые ежедневно очищаются. З. Б.

8911. Защита от излучения в промышленных радиологических лабораториях. Песляк (Zabezpieczenia przed promieniami w przemysłowych laboratoriach radiologicznych. Pieślak Wacław), Ochrona pracy, 1955, **9**, № 1, 2—6 (польск.; резюме русс.)

Промышленные радиологич. лаборатории (дефектоскопия, структурный анализ) следует планировать с учетом тяжести аппаратуры и экранов вдали от мест постоянного пребывания людей. В зависимости от задач исследования применяются излучения с различной длиной волны (от 2 до 0,006А), поэтому бывает полезна децентрализация аппаратуры. Устанавливаются следующие нормы для радиологич. лабораторий: площадь пола $\geqslant 60$ *м*², высота $\geqslant 3{,}5$ *м*, для фотокомнат площадь пола $\geqslant 20$ *м*², высота $\geqslant 3{,}5$ *м*. Физ. доза излучений на рабочих местах не должна превышать 0,0125 *рентген/час*, предусмотрен 4—8-кратный воздухообмен для удаления вредных газов. Даны таблицы толщины необходимой Pb-защиты в зависимости от длины волны излучения, а также эквиваленты: 1 *мм* Pb равноценен 4 *мм* стали, 3—5 *мм* свинцовой резины, 4—5 *мм* свинцового стекла, 14 *мм* 20%-ного баритового цемента, 70 *мм* бетона (плотность 2,2), 110 *мм* кирпича (плотность 1,6). Приводится таблица защиты расстоянием. Pb-экраны не должны иметь щелей, должны быть обшиты деревом для поглощения вторичных мягких рентгеновских лучей, а также для предохранения от вредной PbO. Смотровые стекла из свинцового стекла покрывают натриевым стеклом или 1 *мм*-слоем целона. И. С.

8912. Теоретическое изучение взрывчатых веществ и их практическое применение. Штетбахер (Sprengstoffe und ihre Wirkung in Theorie und Praxis. Stettbacher Alfred), Explosivstoffe, 1954, № 3/4, 39—41; № 9/10, 113—120; № 11/12, 149—153; 1955, **3**, № 1/2, 9—10; № 3/4, 41—46 (нем.)

Даны общие понятия о взрывчатых в-вах и приведена таблица основных свойств (плотность заряжания, объем газообразных продуктов взрыва при 0° и 760 *мм* давл., теплота, т-ра и скорость детонации, чувствительность) 22 военных и промышленных в-в и теплоты детонации 6 осветительных и зажигательных составов. Рассмотрен вопрос о влиянии скорости и теплоты детонации, а также плотности этих в-в на эффективность их действия. Сопоставлены понятия горения, взрыва и детонации. Описано динамич. действие взрыва. Рассмотрена бризантность взрывчатых в-в с точки зрения их пробивной и дробящей способности, а также вопрос о повышении ее применением полых, так называемых кумулятивных зарядов. Затронут вопрос о взрывных работах, связанных с применением взрывчатых в-в в мирной пром-сти (бурение, проходка штолен, отбойка породы). М. Ф.

8913. Улучшение санитарных условий труда на аглофабриках. Хоцянов Л. К., Карачаров Т. С., Трибух С. Л., Сталь, 1954, № 11, 1043—1045

Исследование неудовлетворительных условий труда (высокая т-ра среды, туман, наличие тонкодисперсной пыли) в отделениях спекания и эксгаустерном, в помещении газокамеры и мультициклонов аглофабрик в Магнитогорске и Камыш-Буруне показали, что профессиональные заболевания не снижаются, травматизм увеличивается и снижается производительность труда. Причинами этого являются неправильные решения вопросов техники безопасности в проекте постройки, расположения, устройства и архитектурно-строительного оформления производственных зданий, неудачный и непродуманный выбор иногда несовершенных способов технологич. процесса (интенсивное тепловое облучение спекательного отделения, примитивный, ручной способ выгрузки пыли из пылевых мешков, газоходов и мультициклонов). Отмечается, что санитарно-технич. устройства имеют только подчиненный характер. Рекомендуется комплекс мероприятий в технологии произ-ва и в строительстве для устранения серьезных санитарно-технич. недостатков. Н. С.

8914. Кондиционирование воздуха в текстильном производстве. Часть I, II. Боксалл (Textile air conditioning. Part I, II. Boxall Frederick), Canad. Refrig. J., 1953, **19**, № 3, 37—38, 70, 73; № 4, 25—27 (англ.)

Рассмотрены вопросы охлаждения и кондиционирования воздуха при изготовлении ткани из готового волокна, системы вентиляции, увлажнения, очистки воздуха и контроль т-ры в валяльных цехах текстильного произ-ва. С. Я.

8915 К. Вентиляция предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Галочкин Н. А., М.— Л., Гослесбумиздат, 1955, 224 стр. с илл., 8 р. 70 к.

8916 П. Устройство для отвода статического электрического заряда. Аррол (Static electricity eliminators. Arrol W. J.) [Minister of Supply]. Англ. пат. 698779, 21.10.53 [J. Text. Inst., 1954, **45**, № 9, A594 (англ.)]

Устройство для отвода статич. заряда является источником газа криптон-85, заключенного в короткой никелевой трубке, которая помещается на таком расстоянии от тела, освобождаемого от заряда, чтобы абсорбция этим телом β-частиц, излучаемых криптоном-85, не превышала 60%. Ю. С.

См. также: 7472, 8796, 8797, 8800, 8874, 8898